

ISOMERE BENZANTHRENE

INAUGURALDISSERTATION

zur

ERLANGUNG der DOKTORWÜRDE

der

HOHEN NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

der

LUDWIG-MAXIMILIAN-UNIVERSITÄT

zu MÜNCHEN

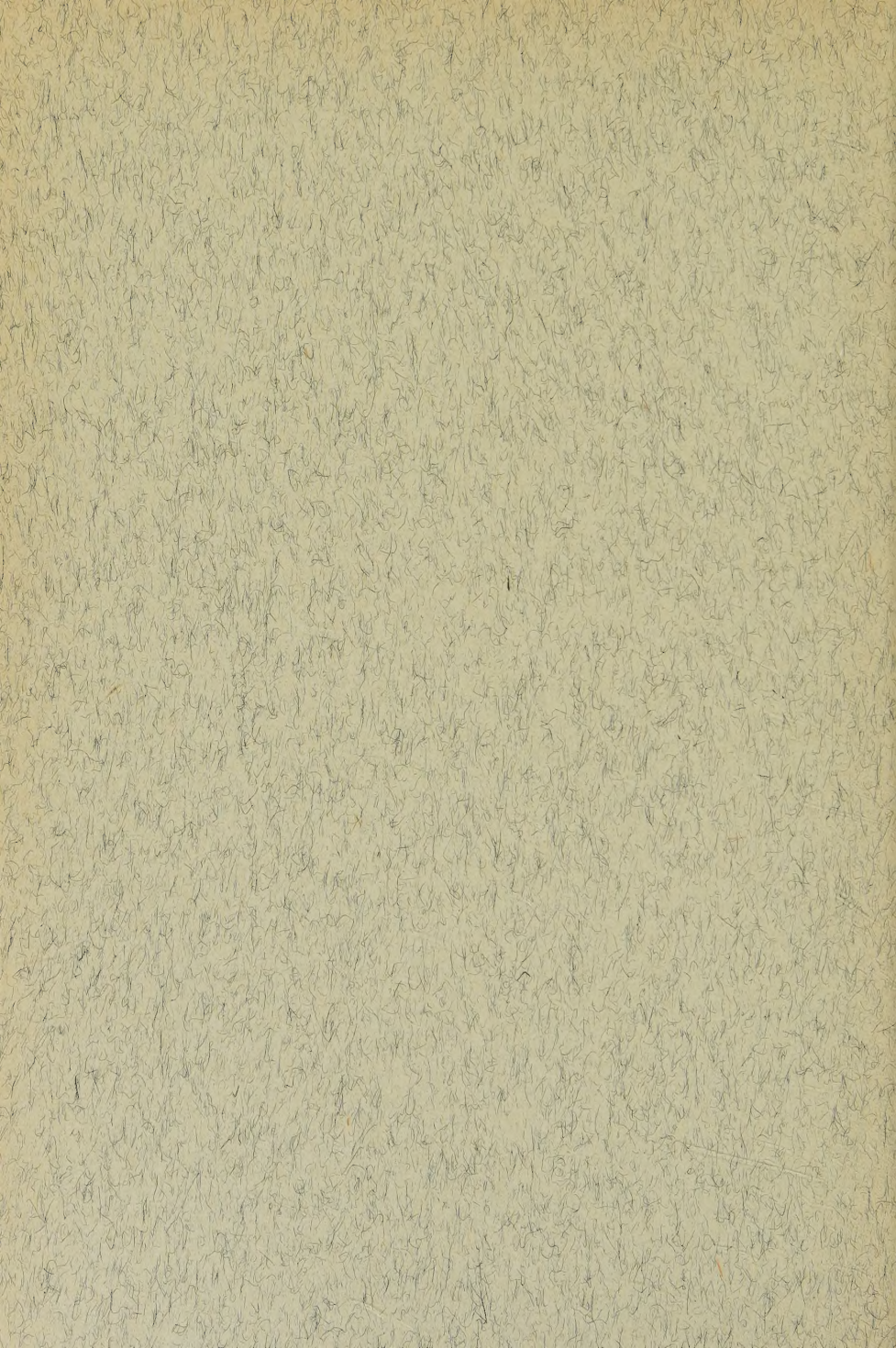
vorgelegt

von

HANS-JÜRGEN KESSLER

aus Essen

Februar 1958



ISOMERE BENZANTHRENE

INAUGURALDISSERTATION

zur

ERLANGUNG der DOKTORWÜRDE

der

HOHEN NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

der

LUDWIG-MAXIMILIAN-UNIVERSITÄT

zu MÜNCHEN

vorgelegt

von

Hans-Jürgen Kessler

aus Essen

Februar 1958



Berichterstatter: 1) Professor Dr. H. Dannenberg
 2) Professor Dr. A. Butenandt

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Mai 1958

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

I.	Rahmen und Ziel der Arbeit	Seite 4
II.	Isomere Benzperinaphthanone-(7):	
	a) Die Darstellung der β -Phenanthryl- und β -Anthranyl-propionsäuren	Seite 14
	b) Der Ringschluss der β -Aryl-propion- säuren zu den Benzperinaphthanonen-(7)	Seite 16
III.	Versuche zur Darstellung der isomeren Benzanthrene	Seite 19
IV.	Versuche zur Darstellung isomerer Methyl-benzanthrene:	
	a) Methylverbindungen isomerer Benzanthrene	Seite 24
	b) Isomere Methyl-7-H-benzanthrene	Seite 28
V.	Versuche zur Umwandlung der isomeren Kohlenwasserstoffe ineinander	Seite 31
VI.	Die Wasserabspaltungsreaktionen aus sekundären und tertiären Carbinolen	Seite 35
VII.	Zusammenfassung	Seite 38
VIII.	Beschreibung der Versuche	Seite 40

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1956 bis Januar 1958 unter der Leitung von Herrn Professor Dr.H.Dannenberg im Max-Planck-Institut für Biochemie in Tübingen bzw. ab Oktober 1956 in München durchgeführt.

Das fördernde Interesse, das Herr Professor Dr.A.Eutenandt meiner Arbeit entgegenbrachte, verpflichtet mich zu grossem Dank.

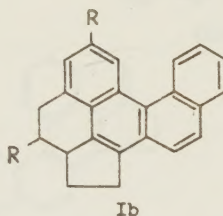
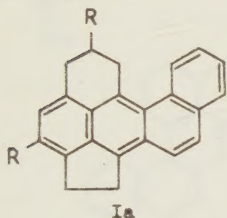
In gleicher Weise danke ich Herrn Professor Dr.H.Dannenberg für die wohlwollende Förderung und Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit.

Fräulein I.Köhler und Fräulein G.Schild halfen mir durch Aufnahme der IR- und UV-Spektren in anerkennenswerter Weise.

I. Rahmen und Ziel der Arbeit.

Seit der Entdeckung exogener krebserzeugender Verbindungen ist der Frage Aufmerksamkeit geschenkt worden, ob die Entstehung spontaner Tumoren bei Mensch und Tier nicht unter anderem auf im Organismus infolge eines fehlgeleiteten Stoffwechsels entstandene karzinogene Kohlenwasserstoffe zurückgeführt werden könne ¹⁾.

Im Rahmen dieser Betrachtungen diskutierte W. Bergmann 1939 ²⁾ den Übergang von Cholesterin in den hypothetischen Kohlenwasserstoff Dimethylsteranthren ⁺) (Ia und Ib, R = CH₃). Von den beiden möglichen Formen des Grundkohlenwasserstoffes Steranthren (Ia und Ib, R = H) gelang bisher nur die Darstellung der angularen Form (Ib, R = H) ³⁾. Dieser Stoff



zeigt im Pinselungstest wie im Injektionstest an der Maus ausserordentlich starke kanzerogene Wirksamkeit ⁴⁾.

Die beim Steranthren skizzierte Isomerie ist bei den 1,2-Benzaceperinaphthanen verwirklicht worden ⁵⁾.

1) Zusammenfassung: A. Butenandt u. H. Dannenberg: Handbuch der Pathologie, Bd.6/3, 148 (1956)

2) W. Bergmann: Z.f.Krebsforschung 48, 546 (1939)

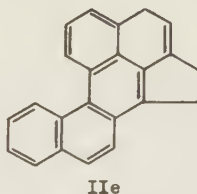
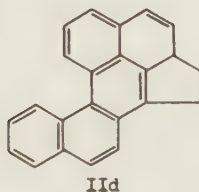
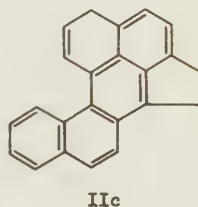
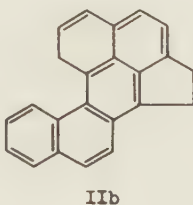
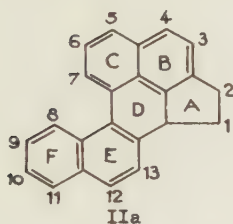
3) H. Dannenberg u.D. Dannenberg-v.Dresler: Liebigs Ann.Chem. 593, 232 (1955)

4) H. Dannenberg: Z.f.Krebsforschung 62, 217 (1957)

5) H.Dannenberg u.D. Dannenberg-v.Dresler: Liebigs Ann.Chem. 585, 23 (1954)

+) Der Kohlenwasserstoff wird von W.Bergmann ursprünglich Steranthren genannt. Von H.Dannenberg wurde der Vorschlag gemacht, den Namen Steranthren dem Grundkohlenwasserstoff zu erteilen und den von Bergmann postulierten Kohlenwasserstoff als Dimethylsteranthren zu bezeichnen.

Vom Steranthren sollten sich - nach H. Dannenberg - aber auch wasserstoff-ärmere Verbindungen ableiten, wobei besonders die Dehydrosteranthrene, die eine Doppelbindung mehr als das Steranthren enthalten, Interesse beanspruchen. Rein formal lassen sich für das Dehydrosteranthren fünf Strukturformeln (IIa - IIe) aufzeichnen, wobei in IIa das chromophore System des Dinaphthyls aufträte, während sich IIb und IIc vom 1,2-Benzanthracen und IId und IIe vom 3,4-Benzphenanthren ableiten würden.



Ob es sich hierbei um eine zu verwirklichende Isomerie handelt, ist noch ungeklärt. Die Darstellung derartiger Isomeren, die bei gleichem Kohlenstoffskelett eine verschiedene Verteilung der Doppelbindungen besitzen, und ihre Untersuchung auf krebserzeugende Wirkung wären wichtig, um näheren Einblick in die für die karzinogene Wirkung notwendige Doppelbindungsstruktur aromatischer Kohlenwasserstoffe zu gewinnen.

Die meisten der bisher bekannten krebserregenden Kohlenwasserstoffe enthalten nämlich eine Doppelbindung vom Phenanthrentyp, die sog. K-Region ⁶⁾. Diese Region ist durch eine besonders hohe π -Elektronendichte charakterisiert und soll für den Mechanismus der krebserzeugenden Wirkung ⁷⁾

6) A. Pullman u. B. Pullman: *Experientia* (Basel) 2, 364 (1946)
Rev.Sci. 84, 145 (1946)

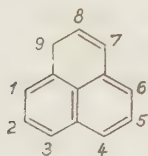
7) R. Robinson: *Brit.med.Journ.* 1, 943 (1946)

und das Verhalten der Kohlenwasserstoffe im Stoffwechsel ⁸⁾ von besonderer Bedeutung sein.

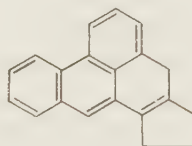
Auch die beiden Formen des Steranthrens (Ia und Ib, R = H) weisen in ihrer Struktur K-Regionen auf.

Beim Dehydrosteranthren der Struktur IIa ist keine ausgesprochene K-Region vorhanden. Eine krebserzeugende Wirkung einer Verbindung dieses Typs ist daher nicht ohne weiteres zu erwarten. Bei den übrigen Dehydrosteranthrenen (IIb - IIe) ist zwar noch eine K-Region vorhanden, doch ist es nicht sicher, ob diese noch der Ort der grössten π -Elektronendichte ist. Die zwischen aromatischem und aliphatischem Charakter stehende überzählige Doppelbindung, die in diesen Molekülen noch vorhanden ist, könnte die Reaktionen dieser Verbindungen mehr bestimmen als die Doppelbindung der K-Region. Die bisher aufgestellten Gesetzmässigkeiten zwischen Konstitution und krebserzeugender Wirksamkeit bei den aromatisch konjugierten Kohlenwasserstoffen bieten für die Dehydrosteranthrene noch keine Vergleichsmöglichkeit.

Perinaphthen (III), die einfachste Verbindung dieses Typs, ist auf seine Fähigkeit, Krebs zu erzeugen, noch nicht geprüft worden. Es ist jedoch bemerkenswert, dass eine Verbindung, der die Konfiguration eines Isobenzanthren-Derivates der Struktur (IV) zugeschrieben wird, eine beachtliche karzinogene Wirksamkeit im Injektionsversuch zeigt ⁹⁾. Die Konsti-



III



IV

tution dieses Kohlenwasserstoffes kann aber noch nicht als gesichert an-

8) a) A. Butenandt u. H. Dannenberg: Handbuch der Pathologie, Bd. 6/3, 107 (1956)

b) Zusammenfassung: H. Dannenberg: Neue Welt 1, 1374 (1950)

9) M. J. Shear u. J. L. Hartwell: "Survey of Compounds which have been tested for carcinogenic Activity" (Bethesda), 1951

gesehen werden.

Eine Isomerie, wie sie bei den Dehydrosteranthrenen skizziert worden ist, wurde bisher in der Literatur noch nicht beschrieben. Bei allen aromatischen, aus 6-Ringen aufgebauten Grundkohlenwasserstoffen, bei denen nach Verteilung der Doppelbindungen im Kohlenwasserstoffskelett noch eine CH_2 -Gruppe übrigbleibt, ist bisher von den formal möglichen Isomeren stets nur eine Verbindung gefunden worden. Dies spricht nicht grundsätzlich gegen eine zu verwirklichende Isomerie, aber doch dafür, dass eine der möglichen Formen eine besondere Stabilität besitzt, und zwar, wenn möglich, diejenige Form, bei welcher jede Doppelbindung einem aromatischen Ring angehört. Für die Dehydrosteranthrene sollte dies die "Dinaphthyl-Form" IIa sein. Für diese Behauptung können aus der Literatur einige Beispiele angeführt werden.

Von den Monomethylhomologen des Perinaphthens (III) gibt es bekanntlich eine viel geringere Anzahl Isomerer, als die Formel mit festgelegter CH_2 -Gruppe voraussehen lässt ¹⁰⁾. Es sollten sich vom Perinaphthen sechs verschiedene Monomethylverbindungen mit einer Methylgruppe in Nachbarstellung zu einer Ringverknüpfungsstelle ableiten. Es wird jedoch stets nur eine Verbindung gebildet, nämlich 1-Methyl-perinaphthen, auch wenn auf Grund der Darstellung die Methylgruppe an einer anderen Stelle stehen sollte ¹¹⁾.

Von den Methylhomologen des Perinaphthens mit einer Methylgruppe in β -Stellung zur Ringverknüpfungsstelle ist bisher auch nur eine Methylverbindung, das 8-Methyl-perinaphthen, erhalten worden ^{11c)}.

Auch bei anderen Derivaten des Perinaphthens ist die grosse Beweglichkeit und Verschiebbarkeit eines H-Atoms der CH_2 -Gruppe beobachtet worden ¹²⁾. Bei den Derivaten des Perinaphthens findet man also bereits die Bevorzugung einer Form, obwohl sich keine Verbindung mit ausschliesslich aromatischem Charakter bilden kann, wie zum Beispiel beim Benzanthren (V) oder

10) E. Clar: "Aromatische Kohlenwasserstoffe" (2. Auflage), S. 430

11) a) L.F. Fieser u. L.W. Newton: J. Amer. chem. Soc. 64, 917 (1942)

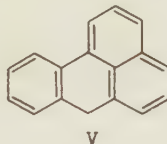
b) W. Klyne u. R. Robinson: J. chem. Soc. (London) 1938, 1991

c) V. Boeckelheide u. C. E. Larrabee: J. Amer. chem. Soc. 72, 1240, 1245 (1950)

d) L. C. Craig, W. A. Jacobs u. G. I. Lavin: J. biol. Chem. 139, 277 (1941)

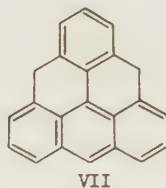
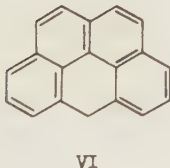
12) G. M. Badger, W. Carruthers u. J. W. Cook: J. chem. Soc. (London) 1949, 1768

bei den Dehydrosteranthrenen (Dinaphthylform IIa).



Vom Benzanthron ¹³⁾ sind bisher auch noch keine Isomeren bekannt geworden. Sowohl Benzanthron als auch 9-Oxy-1,10-trimethylen-phenanthren ergeben bei der Zinkstaubdestillation Benzanthron (V). Dieses entsteht auch bei der Pyrolyse von 1-Benzyl-naphthalin in Gegenwart von Hydrierungskatalysatoren und bei der Zinkstaubdestillation eines Abbauproduktes des Perylens ^{14, 15)}

Vom Naphtho-(2',7':1,8)-anthren (VI) ist ebenfalls nur eine Form bekannt ¹⁶⁾, obwohl verschiedene Wege zu seiner Darstellung eingeschlagen wurden ¹⁷⁾.



Entsprechendes gilt auch für das 4,8-Dihydro-triangulen (VII) als Vertreter der Gruppe von perikondensierten Kohlenwasserstoffen mit sechs-

13) E.Clar u.Fr.Furnari: Ber.dtsch.chem.Ges. 65, 1420 (1932)

14) a) C.Liebermann u.K.Roka: Ber.dtsch.chem.Ges. 41, 1423 (1908)

b) O.Bally u.R.Scholl: Ber.dtsch.chem.Ges. 44, 1656 (1911)

15) A.Zinke u.R.Wegener: Mh.f.Chemie 56, 143 (1930)

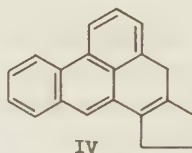
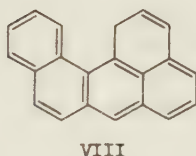
16) E.Clar: "Aromatische Kohlenwasserstoffe" (2.Auflage), S.453

17) a) H.Vollmann, H.Becker, M.Corell u.H.Streek: Liebigs Ann.Chem. 531, 55, 135 (1937)

b) R.Scholl u.K.H.Meyer: Ber.dtsch.chem.Ges. 69, 152 (1936)

gliedrigen Ringen, die zwei Methylengruppen aufweisen ¹⁸⁾.

Zwei Fälle sind allerdings bekannt, bei denen angenommen wird, dass eine nichtaromatische Doppelbindung neben dem aromatischen System beständig ist, obwohl diese Verbindungen durch innermolekulare Wasserstoffwanderung in durchgehend aromatisierte Systeme übergehen könnten. Es handelt sich einmal um den Kohlenwasserstoff VIII ¹⁹⁾ und um den Kohlenwasserstoff IV ²⁰⁾. Die Strukturen der Kohlenwasserstoffe VIII und IV können jedoch noch nicht als gesichert gelten; die des Kohlenwasserstoffs VIII wurde



lediglich aus der Ähnlichkeit des UV-Spektrums mit demjenigen des 1,2-Benzanthracens und die Struktur des Kohlenwasserstoffs IV nur aus dem oxydativen Abbau dieser Substanz zum Phenanthren-1,10-dicarbonsäureanhydrid geschlossen. Synthesen der beiden Kohlenwasserstoffe auf anderen als pyrolytischen Wegen mit Reaktionsfolgen, die als chemische Strukturbeweise angesehen werden können, sind bisher noch nicht durchgeführt worden.

Die Struktur von VIII wird übrigens von E. Clar auf Grund chemischer Befunde angezweifelt ²¹⁾. Bei der Oxydation dieses Kohlenwasserstoffs entsteht nämlich ein Keton der Zusammensetzung $C_{21}H_{12}O$, welches aus Eisessig in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 201° kristallisiert und sich in konzentrierter Schwefelsäure grün löst. Wegen der annähernd gleichen Eigenschaften dieses Oxydationsproduktes im Vergleich mit denen des 1,9, 6,7-

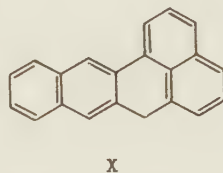
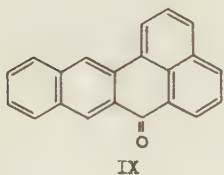
18) E. Clar: "Aromatische Kohlenwasserstoffe" (2.Auflage), S.461

19) L.F.Fieser u.A.M.Seligman: J.Amer.chem.Soc. 58, 478 (1936)

20) L.F.Fieser u.A.M.Seligman: J.Amer.chem.Soc. 59, 883 (1937)

21) E. Clar: "Aromatische Kohlenwasserstoffe" (2.Auflage), S.445

Dibenz-anthrone (IX) ²²⁾ glaubt E. Clar, dem vermeintlichen Kohlenwasserstoff VIII die Konstitution eines 1,9,6,7-Dibenz-anthrens (X) zuschreiben zu müssen.



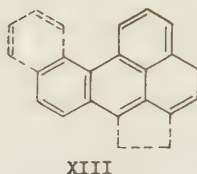
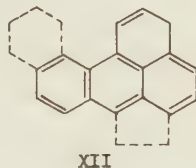
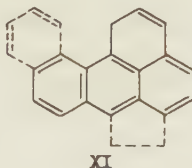
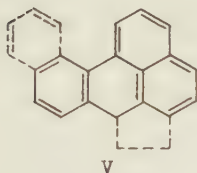
Die vorstehenden Ausführungen zeigen, dass, abgesehen von dem nicht gesicherten Isobenzanthren-Derivat IV, alle bisher bekannten perikondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffe aus sechsgliedrigen Ringen, in denen ein bzw. zwei C-Atome mit zwei H-Atomen verbunden sind, eine Anordnung der Doppelbindungen aufweisen, die grössten aromatischen Charakter bedingt. Ohne Zweifel wird diese Struktur unter allen möglichen Isomeren die stabilste Form darstellen.

In der vorliegenden Arbeit soll geprüft werden, ob sich die bei den Dehydrosteranthrenen aufgezeigte Isomerie experimentell verwirklichen lässt. Da eine Synthese der verschiedenen Dehydrosteranthrene sehr umständlich und langwierig ist, wurden Untersuchungen an den leichter zugänglichen tetracyclischen Kohlenwasserstoffen vom Benzanthrentyp (V und XI - XIV) durchgeführt, die in den verschiedenen Formen des Dehydrosteranthrens (IIa - IIe) enthalten sind. Die gestrichelt gezeichneten Ringe in den Benzanthren-Isomeren (V und XI - XIV) ergänzen diese zu den entsprechenden Dehydrosteranthrenen. Wie oben bereits erwähnt, ist von den isomeren Benzanthrenen bisher nur die Form V bekannt.

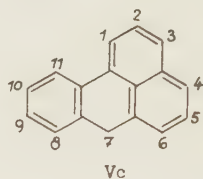
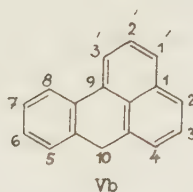
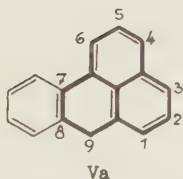
Zur Bezeichnung der Benzanthrene können mehrere Wege eingeschlagen werden. Die isomeren Verbindungen können einmal als verschiedene Benzanalogue des Perinaphthens aufgefasst werden, oder man bleibt bei der Bezeichnung Benzanthren und gibt die Stellung an, an welcher sich das zusätzliche H-Atom befindet. Das bekannte Benzanthren (V) würde als Perinaphthen-Derivat den Namen 7,8-Benz-perinaphthen (Va) erhalten (Peri-

22) E. Clar: "Aromatische Kohlenwasserstoffe" (2.Auflage), S.447

naphthen ist in Va stark umrandet). Bei Beibehaltung des Namens Benzanthren hat man zwischen zwei gebräuchlichen Bezifferungen der C-Atome zu unter-



scheiden. Die eine davon geht vom Anthracen als Grundgerüst aus und übernimmt dessen Bezifferung, wobei der perikondensierte Ring auf allgemein übliche Weise als Derivat des Anthracens beziffert wird. Benzanthren erhielt demnach den Namen 10-H-Benzanthren (Vb). Die Bezifferung nach Formel Vc



ist die in den "Chemical Abstracts" angewandte; sie folgt dem Nomenklaturvorschlag der 18. Konferenz der I.U.P.A.C. (Zürich 1955) und soll deshalb auch in dieser Arbeit angewandt werden. Dem bekannten Benzanthren kommt in diesem Falle der Name 7-H-Benzanthren zu. Bei weiteren in der Literatur gebräuchlichen Namen für Benzanthren: 1,9-Benzanthren, Mesobenzanthren, peri-Benzanthren und Benz(de)anthracen lässt sich die Doppelbindungsisomerie nur sehr schwer kennzeichnen.

Darstellungen des 7-H-Benzanthrens (V) wurden in der Literatur mehrfach

beschrieben. E. Clar ¹³⁾ sowie C. Liebermann und K. Roka ^{14a)} haben bei der Zinkstaubdestillation des Benzanthrone keine reinen Produkte erhalten, während E. Clar bei der Zinkstaubdestillation des 9-Oxy-1,10-trimethylen-phenanthrene in glatter Reaktion 7-H-Benzanthren (V) erhalten hat, wobei sich die Ergebnisse durch Zusatz von kleinen Mengen Zinkchlorid bei der Destillation verbessern lassen sollen ²³⁾.

A. Zinke, R. Ott und E. Weinhardt ²⁴⁾ haben die Zinkstaubdestillation des Benzanthrone und des 9-Oxy-1,10-trimethylen-phenanthrene von neuem untersucht und sind zu der Feststellung gekommen, dass die Ergebnisse der Zinkstaubdestillation ziemlich stark von der Reaktionstemperatur abhängen. Erst bei Erhitzen der Zink-Bimsstein-Schicht auf dunkle Rotglut erhält man das in dieser Form bereits von Bally und Scholl ^{14b)} beschriebene 7-H-Benzanthren (V), wobei als Nebenprodukte mindestens noch fünf höher kondensierte Verbindungen entstehen ^{25, 26)}. Im Übrigen sind die Ergebnisse unabhängig davon, ob Benzanthron oder 9-Oxy-1,10-trimethylen-phenanthren als Ausgangsmaterial verwandt wurde. Diese Ergebnisse konnten durch eigene Arbeiten im wesentlichen bestätigt werden.

Wesentlich bessere Erfahrungen bei der Darstellung des 7-H-Benzanthrene (V) wurden mit der von N. Campbell und A.A. Woodham ²⁷⁾ beschriebenen Methode - Reduktion des Benzanthrone mit Aluminium-isopropylat - gemacht. Die Reduktion bleibt hier nicht, wie sonst üblich, beim entsprechenden Alkohol stehen, sondern führt zum Kohlenwasserstoff weiter. Der Beschreibung dieser Synthese in der Literatur ist hinzuzufügen, dass gute Ergebnisse allerdings erst bei Ausschluss von Licht und Sauerstoff erzielt werden.

Ausser den beschriebenen Darstellungsmethoden für das 7-H-Benzanthren sind in der Literatur noch einige andere erwähnt, welche aber, nach den Beschreibungen zu urteilen, weniger gut zu sein scheinen.

Als Darstellungsweg für die isomeren Benzanthrene wurde in dieser Arbeit in Aussicht genommen, die verschiedenen isomeren Benzperinaphthanone-(7)

23) E. Clar: "Aromatische Kohlenwasserstoffe" (2.Auflage), S.441

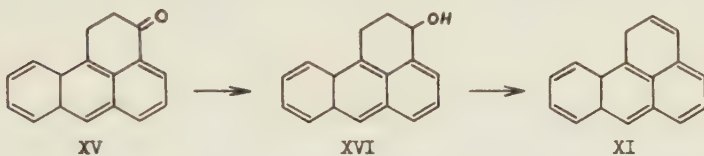
24) A. Zinke, R. Ott u. E. Weinhardt: Mh.f.Chemie 81, 876 (1950)

25) A. Zinke u. R.Ott: Mh.f.Chemie 81, 1137 (1950)

26) A. Zinke u. R.Ott: Mh.f.Chemie 82, 723 (1951)

27) N.Campbell u. A.A.Woodham: J.chem.Soc. (London) 1952, 843

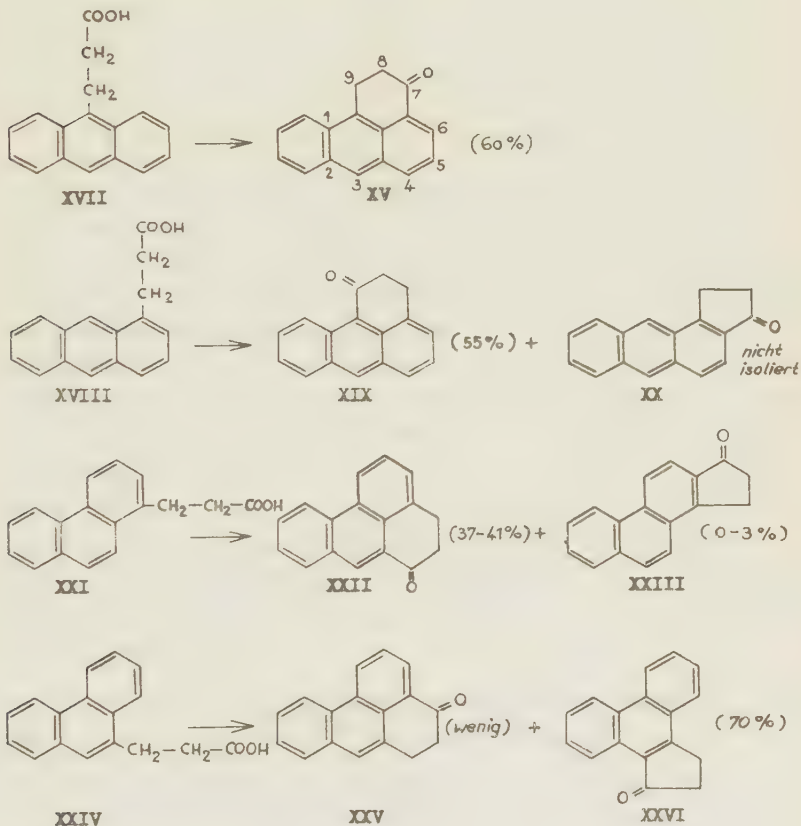
zu reduzieren und aus den entstandenen Alkoholen Wasser abzuspalten. Das 1,2-Benzperinaphthanon-(7) (XV) sollte z.B. auf diese Weise über das 1,2-Benzperinaphthanol-(7) (XVI) das 1-H-Benzanthren (XI) liefern:



Dieser Weg besitzt gleichzeitig den Vorteil, einen Strukturbeweis in sich einzuschliessen.

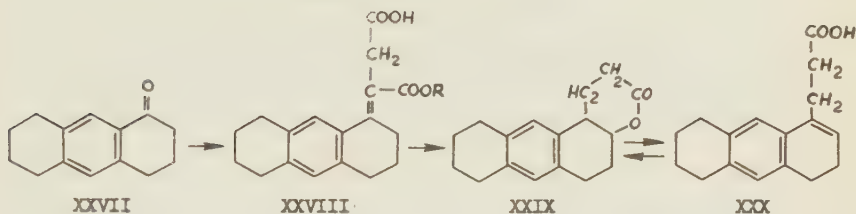
II. Isomere Benzperinaphthanone - (7).

Die Synthese der für die Darstellung der vier isomeren Benzanthrene benötigten, zum Teil bisher noch unbekannten Benzperinaphthanone-(7) erfolgte nach bekannten Methoden durch Cyclisierung entsprechender β -Aryl-propionsäuren:



Von den benötigten vier β -Aryl-propionsäuren ist lediglich die β -(Anthranlyl-1)-propionsäure (XVIII) noch nicht in der Literatur beschrieben worden. Ihre Darstellung ging vom 1-Oxo-oktahydro-anthracen

(XXVII) ²⁸⁾ aus. Dieses wurde in einer Stobbe-Kondensation zum Halbestere der Oktahydro-anthranylidene-(1)-bernsteinsäure (XXVIII) umgesetzt, welcher durch Verseifung und gleichzeitige Decarboxylierung in ein leicht



trennbares Gemisch von 19 % β -(2-Hydroxy-oktahydro-anthranyl-1)-propionsäure-lacton (XXIX) und 57 % β -(3,4,5,6,7,8-Hexahydro-anthranyl-1)-propionsäure (XXX) ²⁹⁾ übergeführt wurde. Dass das Lacton Zwischenprodukt bei der Decarboxylierung zur ungesättigten Säure ist, geht daraus hervor, dass bei kurzen Decarboxylierungszeiten das Lacton in viel grösserer Ausbeute entsteht als bei langen Reaktionszeiten, bei welchen sich ein Gleichgewicht mit der ungesättigten Säure einstellt. Das reine Lacton liefert unter den gleichen Bedingungen die ungesättigte Säure auch wieder zu einem Teil (75 %).

Die β -(3,4,5,6,7,8-Hexahydro-anthranyl-1)-propionsäure (XXX) wurde schliesslich durch Erhitzen mit Palladium-Tierkohle auf 290° zur β -(Anthranyl-1)-propionsäure (XVIII) dehydriert. Diese Dehydrierung liefert mit dem Methylester bessere Ausbeuten als mit der freien Säure (68 % gegenüber 30 %).

Die Darstellung der β -(Anthranyl-9)-propionsäure (XVII) gelang glatt nach der von Daub und Doyle ³⁰⁾ angegebenen Methode.

Die β -(Phenanthryl-9)-propionsäure (XXIV) wurde nach der von Bachmann und Kloetzel ³¹⁾ angegebenen Vorschrift gewonnen. Es erwies sich als

28) Darstellung nach F. Krollpfeiffer u.W.Schäfer: Ber.dtsch.chem.Ges. 56, 620 (1923)

29) Die Konstitution einer β -(Oktahydro-anthranylidene-1)-propionsäure ist allerdings nicht auszuschliessen.

30) G.H.Daub u.W.C.Doyle: J.Amer.chem.Soc. 74, 4449 (1952)

31) W.Bachmann u.M.C.Kloetzel: J.Amer.chem.Soc. 59, 2207 (1937)

zweckmässiger, die im Laufe dieser Darstellung erforderliche Reduktion der β -(Phenanthryl-9)-acrylsäure zur β -(Phenanthryl-9)-propionsäure nicht, wie in der Literatur angegeben, in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam als solchem, sondern mit während der Reaktion auf elektrochemischem Wege erzeugtem Natriumamalgam durchzuführen.

Die Darstellung der β -(Phenanthryl-1)-propionsäure (XXI) ³¹⁾ erfolgte durch Dehydrierung der nach Johnson und Mitarbeitern ³²⁾ dargestellten β -(3,4-Dihydro-phenanthryl-1)-propionsäure mit Palladium-Tierkohle bei 255°.

Die so dargestellten β -Aryl-propionsäuren wurden nach Überführung in ihre Säurechloride Ringschlussreaktionen unterworfen. Cyclisierung des Säurechlorids der β -(Anthranyl-9)-propionsäure mit Zinntetrachlorid in Benzol-Lösung führte zum 1,2-Benzperinaphthanon-(7) (XV). Cook und Mitarbeiter ³³⁾ versuchten den Ringschluss der β -(Anthranyl-9)-propionsäure (XVII) mit Fluorwasserstoff und erhielten eine rote Verbindung, die sie für 3-Hydroxy-benzanthron-(7) hielten. Dieselben Autoren erhielten bei Cyclisierung der β -(9,10-Dihydro-anthranyl-9)-acrylsäure mit Zinntetrachlorid in Benzol-Lösung eine Verbindung vom Schmp. 135 - 136°, deren Analysenwerte einer Zusammensetzung $C_{17}H_{14}O$ entsprechen, während das in dieser Arbeit gewonnene 1,2-Benzperinaphthanon-(7) vom Schmp. 150° eine Zusammensetzung $C_{17}H_{12}O$ besitzt.

Cyclisierung der β -(Anthranyl-1)-propionsäure (XVIII) mit Zinntetrachlorid in Benzol-Lösung führte ausschliesslich zum gelben 5,6-Benzperinaphthanon-(7) (XIX), obwohl theoretisch daneben noch 3'-Oxo-1,2-cyclopenteno-anthracen (XX) entstehen könnte.

Das einzige in der Literatur beschriebene Benzperinaphthanon-(7) ist das 4,5-Benzperinaphthanon-(7) (XXII). Es wurde von Bachmann und Kloetzel ³¹⁾ durch Cyclisierung des Säurechlorids der β -(Phenanthryl-1)-propionsäure (XXI) mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol-Lösung dargestellt, wobei als Nebenprodukt 3'-Oxo-1,2-cyclopenteno-phenanthren (XXIII) entstand. Die Ergebnisse der zitierten Arbeit konnten in dieser Arbeit bestätigt werden, doch ist zu sagen, dass die Trennung der beiden Ketone (XXII

32) W.S.Johnson, J.W.Petersen u.W.P.Schneider: J.Amer.chem.Soc. 69, 76 (1947)

33) J.W.Cook, R.S.Ludwiczak u.R.Schönthal: J.chem.Soc. (London) 1950, 1112

und XXIII) sehr schwierig ist; dies um so mehr, als das 4,5-Benzperinaphthanon-(7) (XXII) nicht ganz unempfindlich gegen Luftsauerstoff ist, was bisher nicht beschrieben wurde. Zweckmässiger erwies sich die Darstellung von 4,5-Benzperinaphthanon-(7) (XXII) durch Cyclisierung des Säurechlorids der β -(Phenanthryl-1)-propionsäure (XXI) mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff-Lösung. Bei dieser Variante des Ringschlusses erhält man das 4,5-Benzperinaphthanon-(7) zwar in etwa der gleichen Ausbeute, doch entsteht das 3'-Oxo-1,2-cyclopenteno-phenanthren - wenn überhaupt - nur in Spuren, was die Aufarbeitung wesentlich erleichtert.

Schliesslich wurde auch die Cyclisierung des Säurechlorids der β -(Phenanthryl-9)-propionsäure (XXIV) mit Zinntetrachlorid in Benzol-Lösung durchgeführt. Dieser Ringschluss wurde bereits von Bachmann und Kloetzel³¹⁾ mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol-Lösung versucht. Den Autoren gelang es jedoch nicht, das bei Ringschluss resultierende Ketongemisch zu trennen. Die Anwesenheit der beiden Oxoverbindungen, 2,3-Benzperinaphthanon-(7) (XXV) und 1'-Oxo-9,10-cyclopenteno-phenanthren (XXVI), wurde von ihnen aber durch Reduktion des Ketongemisches zu den Kohlenwasserstoffen 9,10-cyclopenteno-phenanthren und 1,10-Trimethylen-phenanthren und deren anschliessende Trennung nachgewiesen³⁴⁾. Auch wenn man den Ringschluss des Säurechlorids der β -(Phenanthryl-9)-propionsäure mit Zinntetrachlorid in thiophenfreiem Benzol durchführt, entsteht, wie in dieser Arbeit gezeigt wird, ein Gemisch der beiden Ketone XXV und XXVI. Chromatographie dieses Gemisches an neutralem Aluminiumoxyd nach Brockmann lieferte zwei Fraktionen, von denen die eine ein Gemisch der beiden Ketone von konstantem Schmelzpunkt (Identifizierung durch Reduktion zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen, wie bei Bachmann und Kloetzel³¹⁾ beschrieben), die andere 1'-Oxo-9,10-cyclopenteno-phenanthren (XXVI) darstellte. Wurde die Chromatographie des Ketongemisches dagegen an saurem oder alkalischem Aluminiumoxyd durchgeführt, so wurde eine Auftrennung in drei Fraktionen erhalten:

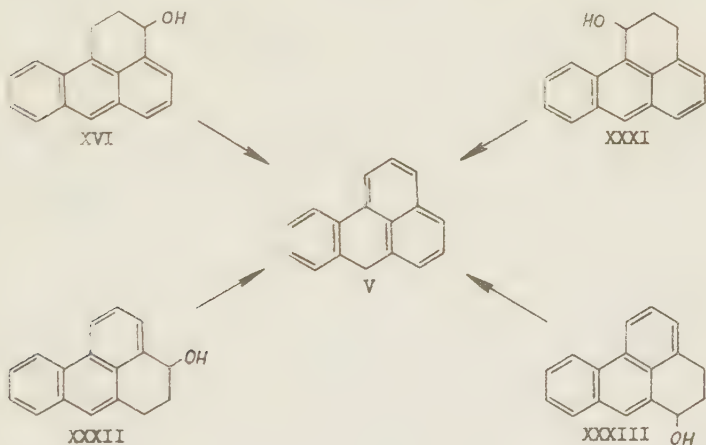
1. Fraktion: 2,3-Benzperinaphthanon-(7) (XXV),
2. Fraktion: das vorstehend erwähnte Gemisch der beiden Ketone,
3. Fraktion: 1'-Oxo-9,10-cyclopenteno-phenanthren (XXVI).

34) Die Cyclisierung der β -(Phenanthryl-9)-propionsäure mit Phosphor-pentoxyd in Toluol liefert ausschliesslich 1'-Oxo-9,10-cyclopenteno-phenanthren: Ch. Weizmann, E. Bergmann u. T. Berlin: J. Amer. chem. Soc. 60, 1331 (1938).

Die mit der Chromatographie an saurem Aluminiumoxyd erzielten Ergebnisse sind insofern die besten, als 2,3-Benzperinaphthanon-(7) (XXV) in grösserer Ausbeute gewonnen werden kann und ausserdem die Stabilität dieses Ketons an saurem Aluminiumoxyd grösser ist als an basischem. Zu bemerken ist, dass 2,3-Benzperinaphthanon-(7) (XXV) nur in Lösung stabil ist und sich beim Trocknen momentan zersetzt. Es liess sich aber durch das 2,4-Dinitrophenylhydrazon charakterisieren. Da das stets auftretende Mischprodukt der beiden Oxoverbindungen einen reproduzierbaren, scharfen Schmelzpunkt aufweist und im Gegensatz zum 2,3-Benzperinaphthanon-(7) (XXV) stabil ist, muss man annehmen, dass es sich um eine Molekülverbindung der beiden Ketone handelt. Ihr UV-Spektrum (s. Fig. 21 S. 53) setzt sich aus demjenigen der beiden reinen Ketone (s. Figuren 19 u. 23 S. 51 bzw. 54) etwa im Verhältnis 1 : 1 zusammen.

III. Versuche zur Darstellung der isomeren Benzanthrene.

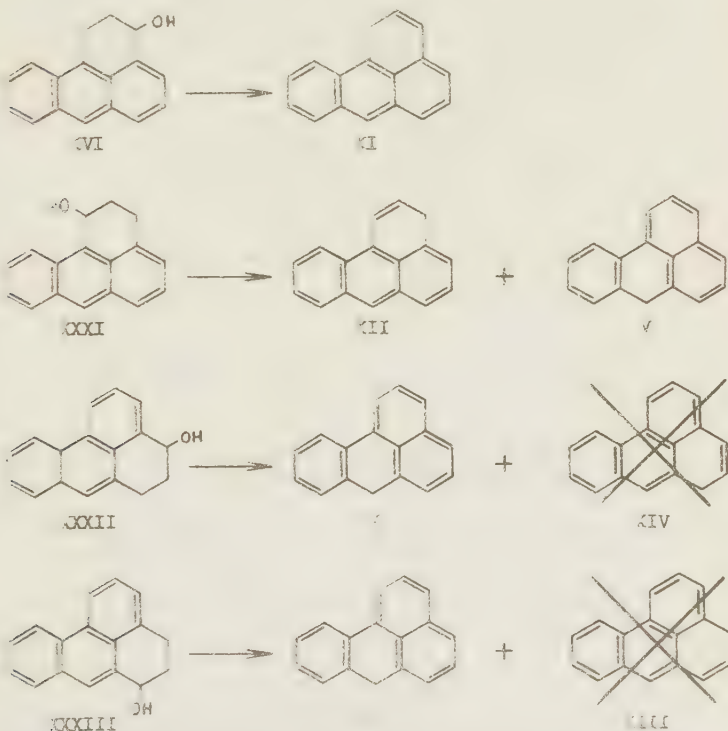
Als chemischer Beweis für die Konstitution der Benzperinaphthanone-(7) diene ihre Überführung über die entsprechenden Hydroxyverbindungen (XVI, XXXI - XXXIII) in 7-H-Benzanthren (V). Reduktion der Benzperinaphthanone-(7) mit Lithiumaluminiumhydrid führte in allen vier Fällen in glatter Reaktion zu den gewünschten 7-Hydroxy-benzperinaphthanen, die durch ihre UV-Spektren (vgl. Versuchsteil) als Verbindungen vom Anthracentyp (XVI und XXXI) bzw. vom Phenanthrentyp (XXXII und XXXIII) charakterisiert wurden. Anschliessende Abspaltung der Hydroxylgruppe unter Wasseraustritt führte bei Verwendung saurer Reagenzien, wie z.B. äthanolischer Salzsäure oder saurem Aluminiumoxyd (Chromatographie in Benzin-Lösung), zum bekannten 7-H-Benzanthren (V).



Zu anderen Ergebnissen führte dagegen die Wasserabspaltung aus den Carbinolen XVI und XXXI - XXXIII durch Chromatographie ihrer Lösungen in Benzin an neutralem oder alkalischem Aluminiumoxyd. Im Falle des 1,2-Benzperinaphthanols-(7) (XVI) ergab die Chromatographie an neutralem Aluminiumoxyd der Aktivitätsstufe I bei Elution mit Benzin das 1-H-Benzanthren (XI), im Falle des 5,6-Benzperinaphthanols-(7) (XXXI) die entsprechende Chromatographie an basischem Aluminiumoxyd der Aktivitäts-

stufe I das 3-H-Benzanthren (XII) neben sehr wenig 7-H-Benzanthren (V), das sich bei der Chromatographie leicht abtrennen liess. Wurde im letzten Fall die Wasserabspaltung durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxyd durchgeführt, so entstand 7-H-Benzanthren schon in wesentlich grösseren Anteilen neben 3-H-Benzanthren.

Unter den gleichen Bedingungen führte die Wasserabspaltung aus dem 1,3-Benzperinaphthanol-(7) (XXXII) und aus dem 4,5-Benzperinaphthanol-(7) (XXXIII) dagegen stets ausschliesslich zum 7-H-Benzanthren (V). Wenn 4-H- und 6-H-Benzanthren (XIII und XIV) überhaupt bei dieser Methode entstanden, dann nur in nicht nachweisbaren Mengen.



Die isomeren Benzanthrene sind sehr oxydationsempfindliche Verbindungen. Das gilt bereits für das 7-H-Benzanthren (V), welches sich an der Luft in einigen Tagen braun färbt, und in noch viel ausgesprochenerer Masse

für 1-H-Benzanthren (XI) und 3-H-Benzanthren (XII). Ersteres zersetzt sich an der Luft in einigen Stunden, letzteres sogar schon in einigen Minuten. Bei der Darstellung dieser Kohlenwasserstoffe sind daher gewisse Vorsichtsmaßnahmen zu beachten (s. Versuchsteil).

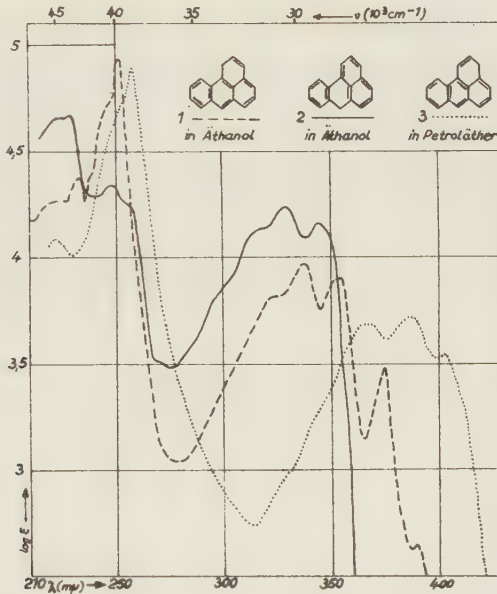


Fig. 1

UV-Spektren des 7-H-Benzanthrens und des 1-H-Benzanthrens (in Äthanol) sowie des 3-H-Benzanthrens (in Benzin)

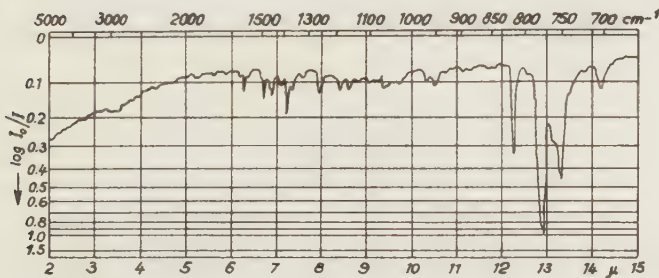


Fig. 2

IR-Spektrum des 7-H-Benzanthrens
(fest in KBr)

Dass es sich bei den vorstehend beschriebenen Benzanthrenen um Isomere im Sinne der Formeln V, XI, XII handelt, geht aus der Verschiedenheit ihrer UV-Spektren (Figur 1) und ihrer IR-Spektren (besonders im Bereich von 11 - 15 μ , Figuren 2, 3, 4) hervor, während sie dagegen in 80%iger Schwefelsäure identische Absorptionsspektren (Figur 5) (vgl. dazu auch Abschnitt V) haben.

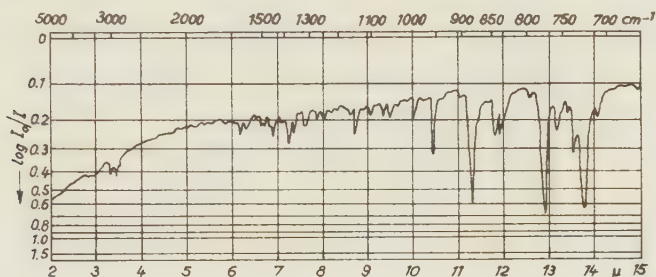


Fig. 3

IR-Spektrum des 1-H-Benzanthrens
(fest in KBr)

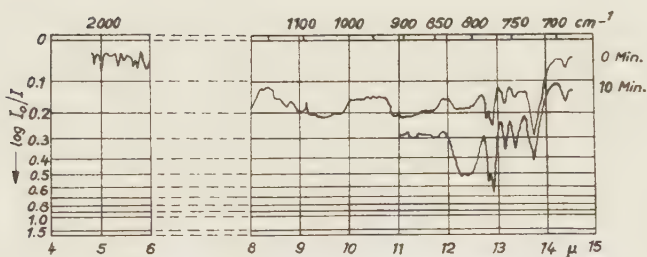


Fig. 4

IR-Spektrum des 3-H-Benzanthrens
(in Cyclohexan)⁺
(Vergleichsspektrum von 7-H-Benzanthren in Cyclohexan s. Fig. 25 S. 58)

- +) Während der Messung im IR erleidet die Substanz Umwandlungen in Form von Oxydationen. Man muss, damit während der Messung keine Carbonylbande auftritt, den Bereich zwischen 5 und 6 μ schnell im voraus messen. Aber auch die γ -Schwingungen zwischen 11 und 15 μ sind während der Messung starken Veränderungen unterworfen. Dieser Bereich wurde aus diesem Grunde in verschiedenen Zeitabständen von 15 gegen 11 μ gesondert gemessen.

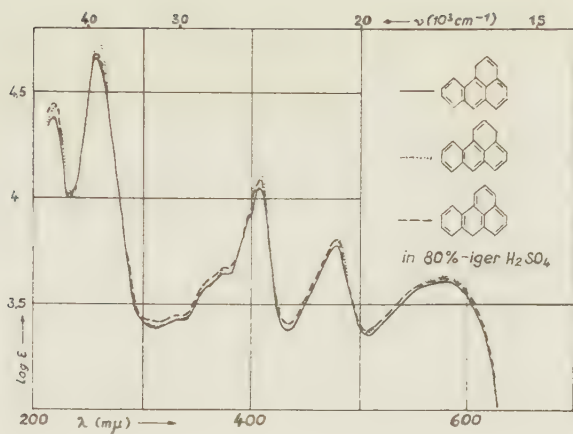


Fig. 5

UV-Spektren des 7-H-Benzanthrens, des 1-H-Benzanthrens und des 3-H-Benzanthrens (in 80%iger Schwefelsäure)

IV. Versuche zur Darstellung isomerer Methylbenzanthrene.

a) Methylverbindungen isomerer Benzanthrene

Die homologe Reduktion der Benzperinaphthanone-(I) mit Methylmagnesiumjodid führte nach Wasserabspaltung von den entsprechenden 7-Hydroxy-7-methylbenzperinaphthanen (XXXIV, XXXVI, XL, XLII) durch Chromatographie an neutralem oder alkalischem Aluminiumoxyd nur im Falle des 7-Methyl-1,2-benzperinaphthanols-(7) (XXXIV) zu einem Methylderivat eines isomeren Benzanthrens, nämlich zum 3-Methyl-1-H-benzanthren (XXXV) (UV-Spektrum in Äthanol s.Fig.6, IR-Spektrum s.Fig.7, UV-Spektrum in 80%iger Schwefelsäure s.Fig.8). Dagegen lieferten 2,3-Benzperinaphthanon-(7) (XXV) und 4,5-Benzperinaphthanon-(7) (XXII) über die entsprechenden Carbinole XL und XLII unter den gleichen Bedingungen entsprechend den Resultaten der einfachen Reduktion ausschliesslich die Methylderivate des 7-H-Benzanthrens (s.Abschnitt IVb).

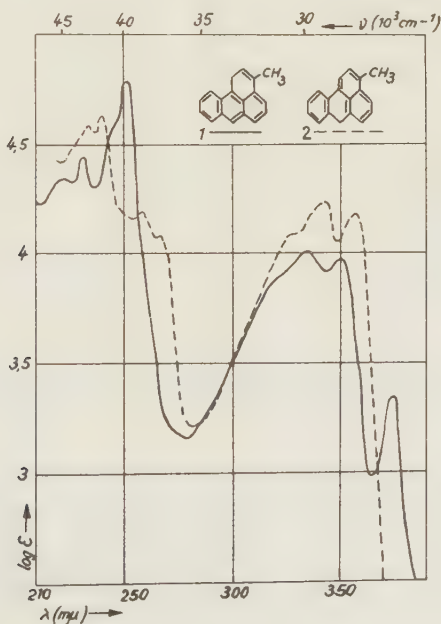


Fig. 6

UV-Spektrum des 3-Methyl-1-H-benzanthrens und des 3-Methyl-7-H-benzanthrens (in Äthanol)

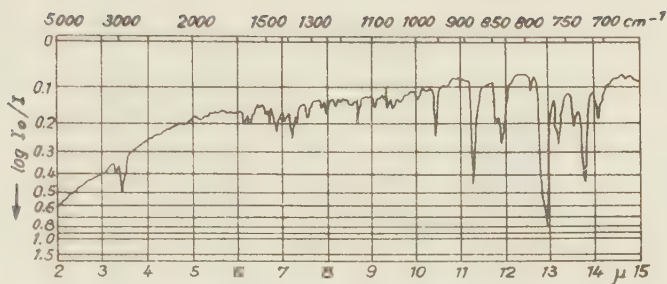


Fig. 7

IR-Spektrum des 3-Methyl-1-H-benzanthrens
(fest in KBr)

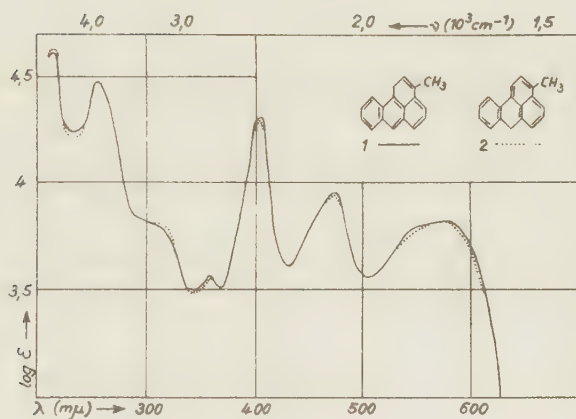


Fig. 8

UV-Spektrum des 3-Methyl-1-H-benzanthrens und des
3-Methyl-7-H-benzanthrens (in 80%iger Schwefelsäure)

Führte man die gleichen Reaktionen mit 5,6-Benzperinaphthanon-(7) (XIX) durch, so gelangte man zu einem Kohlenwasserstoff, der, nach seinem UV-Spektrum in Äthanol (s.Fig.9) und nach seinem UV-Spektrum in Schwefelsäure (s.Fig.10) zu urteilen, nicht der Gruppe der Benzanthrene zugeordnet werden kann. Reisolierete man den Kohlenwasserstoff aus schwefel-

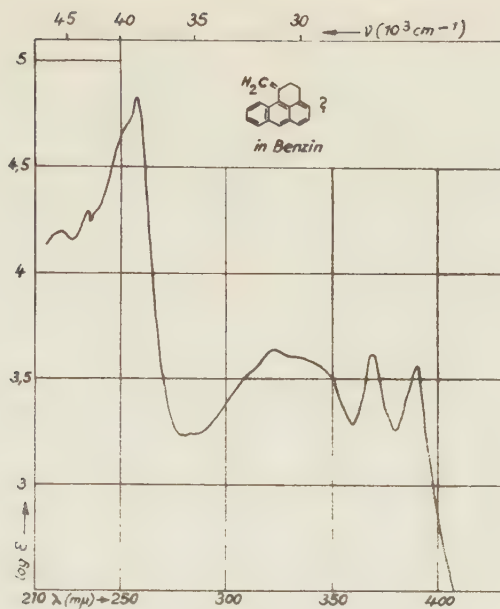


Fig. 9

UV-Spektrum des Wasserabspaltungsproduktes aus 7-Methyl-5,6-benzperinaphthanol-(7) (in Benzin)

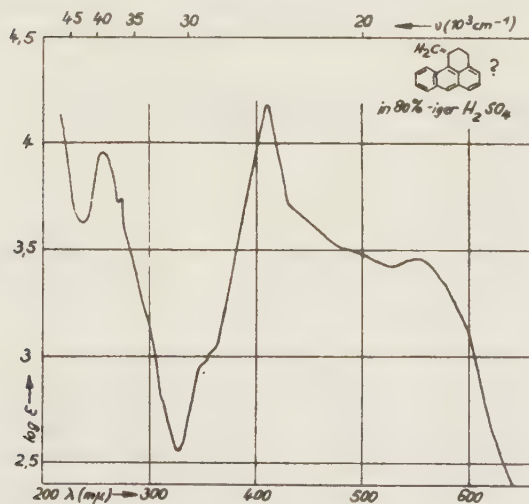


Fig. 10

UV-Spektrum des Wasserabspaltungsproduktes aus 7-Methyl-5,6-benzperinaphthanol-(7) (in 80%iger Schwefelsäure)

saurer Lösung, so trat ein Spektrum vom Anthracentyp (s.Fig.11) auf,

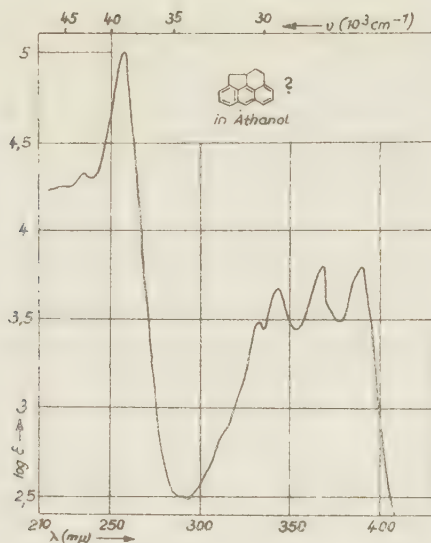


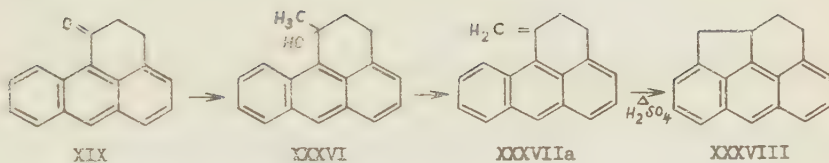
Fig. 11

UV-Spektrum des aus schwefelsaurer Lösung reisolierten Wasserabspaltungsproduktes aus 7-Methyl-5,6-benzperinaphthanol-(7) (in Äthanol)

eine Tatsache, die durch die Reaktionsfolge XIX - XXXVIII erklärt werden

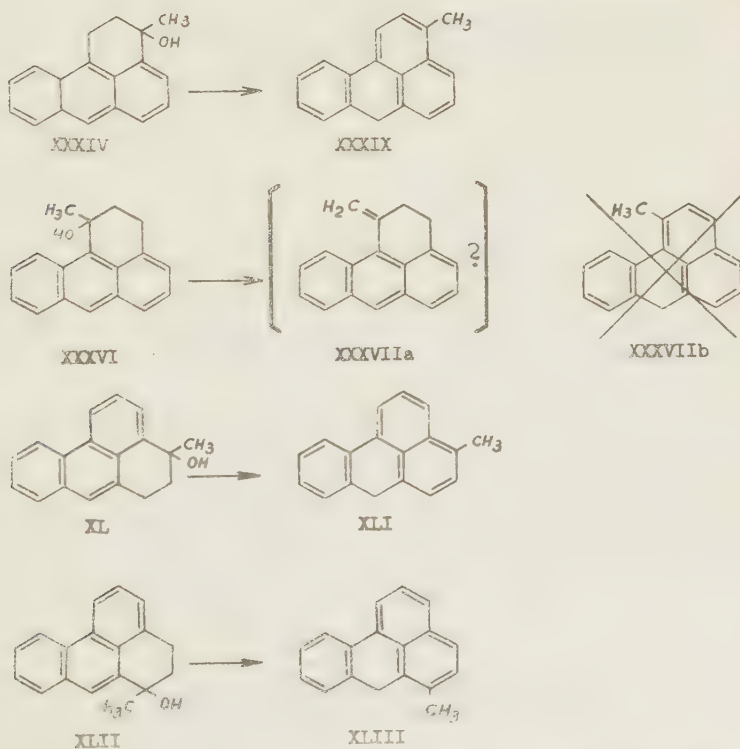


könnte. Dagegen spricht, dass das UV-Spektrum des Kohlenwasserstoffs in Schwefelsäure (s.Fig.11) nicht sicher der Anthracenreihe zugeordnet werden kann. Doch sind bei den UV-Spektren in Schwefelsäure Vergleichsmöglichkeiten noch nicht in ausreichendem Masse vorhanden, um aus diesen Spektren zwingende Schlüsse zu ziehen.



b) Isomere Methyl-7-H-benzanthrene

Wurde von den Carbinolen XXXIV, XXXVI, XL und XLII unter sauren Bedingungen Wasser abgespalten, so entstanden 3-Methyl-7-H-benzanthren (XXXIX),



3-Methyl-7-H-benzanthren (XLI) bzw. 6-Methyl-1-H-benzanthren (XLIII)

(UV-Spektren in Äthanol s. Tabelle I, in 80%iger Schwefelsäure s. Tabelle II)

Verbindung	$\lambda_{\max} (\log \epsilon)$						
3-Methyl-7-H-benzanthren	224 (4,560)	231 (4,608)	249 (4,190)	257 (4,107)	*	332 (4,225)	347 (4,175)
4-Methyl-7-H-benzanthren	224 (4,483)	231 (4,503)	250 (4,147)	*	*	335 (4,082)	350 (3,987)
6-Methyl-7-H-benzanthren	225 (4,580)	232 (4,618)	250 (4,330)	255 (4,263)	310 (4,035)	335 (4,224)	349 (4,103)

* Als Inflection angedeutet.

Tabelle I

$\lambda_{\max} (\log \epsilon)$ der UV-Spektren der isomeren Methyl-7-H-benzanthrene (in Äthanol)

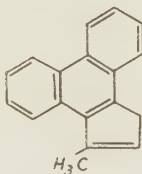
Verbindung	$\lambda_{\max} (\log \epsilon)$						
3-Methyl-7-H-benzanthren	214 (4,618)	255 (4,473)	—	360 (3,544)	405 (4,303)	475 (3,952)	580 (3,811)
4-Methyl-7-H-benzanthren	—	255 (4,452)	305 (3,568)	350 (3,328)	410 (4,075)	480 (3,869)	540 (3,532)
6-Methyl-7-H-benzanthren	—	255 (4,111)	301 (3,187)	350 (3,217)	410 (4,001)	480 (3,735)	560 (3,493)

Tabelle II

$\lambda_{\max} (\log \epsilon)$ der UV-Spektren der isomeren Methyl-7-H-benzanthrene (in 80%iger Schwefelsäure)

1-Methyl-7-H-benzanthren (XXXVIIb) entstand aus bisher noch nicht geklärten Gründen unter diesen Bedingungen nicht. Die Wasserabspaltung führt hier zum gleichen Kohlenwasserstoff unaufgeklärter Konstitution, der auch bei der Chromatographie des Carbinols XXXVI an basischem Aluminiumoxyd entstand (s. Abschnitt IVa).

Für spektroskopische Zwecke wurde im Zusammenhang mit den oben beschriebenen Arbeiten aus dem anfallenden 1'-Oxo-9,10-cyclopenteno-phenanthren durch Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid und anschliessender Wasserabspaltung mit äthanolischer Salzsäure Δ^1 -1'-Methyl-9,10-cyclopentadieno-phenanthren (XLIV) gewonnen.



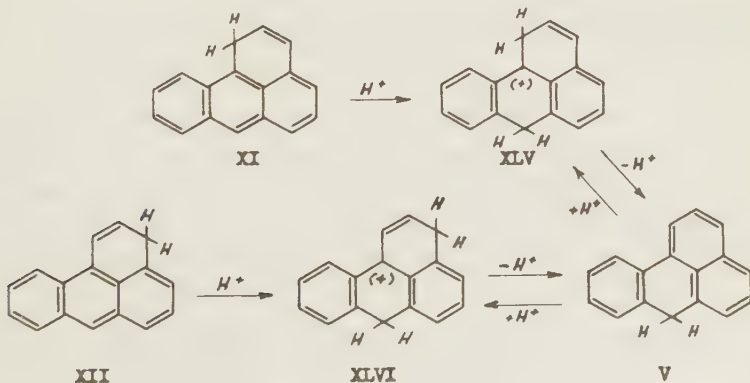
XLIV

V. Versuche zur Umwandlung der isomeren Kohlenwasserstoffe ineinander.

Die in der Einleitung angeführten Befunde, die aussagen, dass von den in der Literatur beschriebenen aus 6-Ringen aufgebauten aromatischen Kohlenwasserstoffen mit einer CH_2 -Gruppe stets nur eine Form beschrieben worden ist, sprechen für die besondere Stabilität einer Form der theoretisch möglichen Isomeren. Es war daher von Interesse, die Stabilität der 1-H- und 3-H-Benzanthren-Kohlenwasserstoffe im Hinblick auf einen Übergang in die entsprechenden 7-H-Benzanthren-Isomeren zu untersuchen.

Der erste Hinweis für einen derartigen Übergang ergab sich aus den Erfahrungen bei der Darstellung der Kohlenwasserstoffe aus dem 1,2-Benzperinaphthanol-(7) (XVI) und dem 5,6-Benzperinaphthanol-(7) (XXXI), wobei sich unter neutralen bzw. alkalischen Bedingungen 1-H- und 3-H-Benzanthren bilden; in Gegenwart von H-Ionen entsteht aber in beiden Fällen 7-H-Benzanthren. (Entsprechendes gilt für die 3-Methylhomologen des 1-H- und 7-H-Benzanthrens.) Der zweite Hinweis ergab sich aus der Tatsache, dass die UV-Absorptionsspektren in 80%iger Schwefelsäure von 1-H-Benzanthren, 3-H-Benzanthren und 7-H-Benzanthren sowie diejenigen von 3-Methyl-1-H-benzanthren und 3-Methyl-7-H-benzanthren identisch sind.

Die Identität der Absorptionsspektren der isomeren Benzanthrene in 80%iger Schwefelsäure spricht dafür, dass alle drei Benzanthrene beim Lösen in 80%iger Schwefelsäure durch Anlagerung eines Protons das gleiche Carbenium-Ion bilden. Es lässt sich aber aus den drei isomeren Benzanthrenen durch



Anlagerung eines Protons nicht das gleiche Carbenium-Ion aufschreiben. Bei Verwendung der Formulierung für das Carbenium-Ion des Anthracens in konz. Schwefelsäure (Anlagerung eines Protons in Mesostellung) ^{35a,b)} würde sich vom 1-H-Benzanthren (XI) das Carbenium-Ion XLV, vom 3-H-Benzanthren (XII), das Carbenium-Ion XLVI ableiten. Beide lassen sich auch durch 1,2-Addition bzw. 1,4-Addition eines Protons an 7-H-Benzanthren (V) formulieren. Da die Protonenanlagerung und -abspaltung aber beim 7-H-Benzanthren reversibel ist (s.u.), stehen die beiden Carbenium-Ionen über das 7-H-Benzanthren miteinander im Gleichgewicht, so dass sich das stabilste Carbenium-Ion bilden kann (wenn man für das wahre Carbenium-Ion nicht eine Zwischenform annehmen will, für welche XLV und XLVI Grenzformen darstellen).

Bei der Rückbildung des Kohlenwasserstoffs aus dem Carbenium-Ion unter Protonenabspaltung sollte sich dasjenige Benzanthren-Isomere bilden, welches energetisch begünstigter, also stabiler ist. Die Reisolierung der Kohlenwasserstoffe aus der Schwefelsäure-Lösung bestätigte dieses. Unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmassnahmen (CO₂-Atmosphäre, sorgfältige Kühlung) gelang es, durch Lösen von 1-H- bzw. 3-H-Benzanthren in 80%iger Schwefelsäure und anschliessende Verdünnung mit Wasser 7-H-Benzanthren zu isolieren, welches ausschliesslich entstand. Analog wurde aus 3-Methyl-1-H-benzanthren das 3-Methyl-7-H-benzanthren gewonnen.

Dieser Versuch bestätigt einmal, dass es sich beim 1-H-, 3-H- und 7-H-Benzanthren (bzw. bei den 3-Methylhomologen des 1-H- und 7-H-Benzanthrens) um echte Isomere handelt, zum anderen, dass die 7-H-Benzanthren-Form die stabilere ist. Die Protonenanlagerung unter Wirkung von 80%iger Schwefelsäure ist beim 1-H- und 3-H-Benzanthren also nicht reversibel, wohl aber beim 7-H-Benzanthren. Entsprechendes gilt wieder für die 3-Methylhomologen des 1-H- und 7-H-Benzanthrens.

Die Erfahrungen bei der Darstellung der Benzanthrene aus dem 1,2-Benzperinaphthanol-(7) und dem 5,6-Benzperinaphthanol-(7) regten dazu an, zu untersuchen, ob sich die Überführung von 1-H-Benzanthren (XI) in 7-H-Benzanthren (V) nicht auch durch Kochen in alkoholischer Salzsäure erreichen liesse. (Ein entsprechender Versuch mit 3-H-Benzanthren (XII) liess

35) a) E.A. Braude: "Determination of organic structures by physical methods", S.183 (Academical press inc., 1955)

b) V.Gold u.F.L.Tye: J.chem.Soc. (London) 1952, 2172

sich wegen der geringen Stabilität dieser Verbindung nicht durchführen.) Das war aber überraschenderweise nicht der Fall, und zwar weder mit Chlorwasserstoff gesättigtem abs. Äthanol noch mit wässrig-alkoholischer Salzsäure. Es wurde dazu 1-H-Benzanthren bzw. seine 3-Methyl-Verbindung in einem Gemisch von Salzsäure (Dichte 1,19) und Äthanol (im Verhältnis 1 : 19) ⁺ unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. In zeitlichen Abständen bis zu 6 Stunden wurden von Proben die UV-Absorptionsspektren im Bereich der langwelligen Maxima von 345 bis 385 m μ aufgenommen. Da 7-H-Benzanthren oberhalb 360 m μ keine nennenswerte Absorption mehr hat, 1-H-Benzanthren bei 374 m μ aber noch eine recht intensive Absorptionsbande aufweist, sollte sich eine Überführung von 1-H-Benzanthren in 7-H-Benzanthren in einem Verschwinden der langwelligen Bande bei 374 m μ bemerkbar machen bzw. in einer Zunahme der Extinktion bei 345 m μ (Max. des 7-H-Benzanthrens). Wie Tabelle III ⁺⁺ (für 1-H-Benzanthren) und Tabelle IV ⁺⁺ (für 3-Methyl-1-H-benzanthren) zeigen, erfolgte bei der Behandlung mit äthanolischer Salzsäure weder eine Abnahme der Extinktion bei 374 bzw. 375 m μ noch eine Zunahme des Extinktionsverhältnisses der charakteristischen Maxima. Die Absorption zwischen 345 und 385 m μ blieb also weitgehend unverändert (abgesehen von kleinen Abweichungen, die auf kleine Konzentrationsunterschiede zurückgeführt werden können, welche aus dem Verdampfen von Lösungsmittel bei Abnahme der Proben zu erklären sind).

Eine Überführung des 1-H-Benzanthrens in 7-H-Benzanthren auf diesem Wege ist also nicht möglich. Es bildet sich in äthanolischer Salzsäure im Gegensatz zur Lösung in 80%iger Schwefelsäure kein Carbenium-Ion, welches als eine Voraussetzung zur Überführung anzusehen ist.

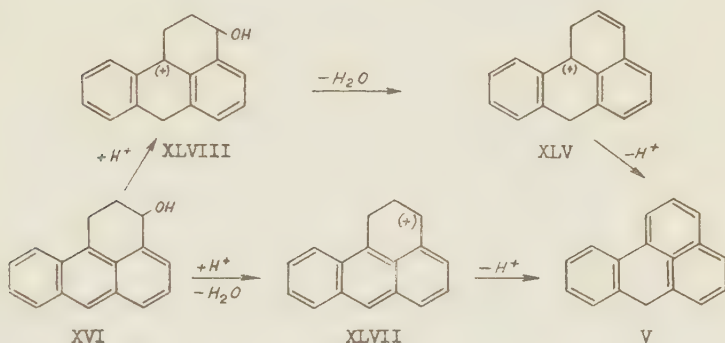
Eine Diskrepanz besteht aber noch zwischen dem negativen Ergebnis der Überführungsversuche bei der Behandlung des 1-H-Benzanthrens mit äthanolischer Salzsäure und der Bildung des 7-H-Benzanthrens aus 1,2-Benzperinaphthanol-(7) (XVI) bzw. 5,6-Benzperinaphthanol-(7) (XXXI) unter saurer Katalyse. Eine Erklärung dafür könnte, am Beispiel des 1,2-Benzperinaphthanol-(7) (XVI) erläutert, sein, dass unter dem Einfluss von äthanolischer Salzsäure sich wohl aus der Hydroxyverbindung XVI unter Abspaltung von Wasser das Carbenium-Ion XLVII (eine der möglichen mesomeren Formen)

+) Die Kohlenwasserstoffe lösten sich in Äthanol-Salzsäure-Gemischen mit einem höheren Anteil an wässriger Salzsäure nur ungenügend.

++) Die Tabellen sind im experimentellen Teil S. 68 aufgeführt.

bilden kann, welches dann unter Protonenabspaltung 7-H-Benzanthren (V) ergibt, andererseits aber unter diesen Bedingungen 1-H-Benzanthren kein Carbenium-Ion bildet, da die Protonenstärke der alkoholischen Salzsäure im Gegensatz zur 80%igen Schwefelsäure hierzu nicht ausreicht.

Eine andere Erklärung, nach welcher sich an das Carbinol XVI zuerst ein Proton unter Bildung des Carbenium-Ions XLVIII anlagern würde und dieses dann unter Abspaltung von Wasser in das bei den Schwefelsäure-Versuchen bereits formulierte Carbenium-Ion XLV übergehen würde, aus welchem sich



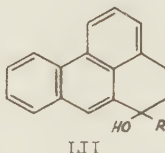
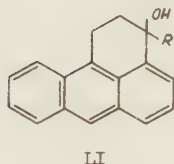
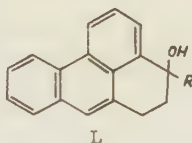
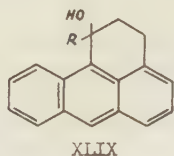
unter Protonenabspaltung das 7-H-Benzanthren (V) bildete, wäre weniger verständlich, da nicht einzusehen ist, warum das Carbinol mit äthanolischer Salzsäure ein Carbenium-Ion in meso-Region bilden kann, nicht aber 1-H-Benzanthren selbst.

Es soll an dieser Stelle noch auf eine kürzlich erschienene Arbeit von Hoijsink und Weijland ³⁶⁾ hingewiesen werden, die auf die ausserordentliche Ähnlichkeit von Spektren des Typus Perylen ⁽⁺⁾ und Perylen ⁽⁻⁾ aufmerksam machen. Die Autoren kündigen eine Veröffentlichung an, in der sie die theoretische Begründung für ihre Ansicht, dass monopositive und mononegative Ionen von Kohlenwasserstoffen gleichen Aufbaus gleiche Elektronenspektren geben müssen, geben wollen. Die Verfolgung der Arbeiten dieser Autoren könnte vielleicht etwas Licht in die noch weitgehend ungeklärten Verhältnisse bei Spektren von aromatischen Kohlenwasserstoffen in schwefelsaurer Lösung bringen.

³⁶⁾ G.J.Hoijsink u. W.P.Weijland: Rec. 76, 836 (1957)

VI. Die Wasserabspaltungsreaktionen aus sekundären und tertiären Carbinolen.

Der wesentliche Schritt bei der Darstellung der isomeren Benzanthrenen bzw. ihrer Methylverbindungen ist die Wasserabspaltung aus den Hydroxylverbindungen XLIX - LII ($R = H$ oder CH_3). Die Bedingungen, unter denen



die Wasserabspaltungen jeweils durchgeführt werden, entscheiden (zumindest beim 1-H-Benzanthren (XI) und beim 3-H-Benzanthren (XII)), ob ein isomeres Benzanthren oder 7-H-Benzanthren entsteht. Im Verlaufe dieser Arbeit wurden ausser den in den Abschnitten III und IV beschriebenen Wasserabspaltungsreaktionen noch weitere versucht, über die im folgenden zusammenfassend berichtet sei.

Eine der gebräuchlichsten Methoden, nämlich die der Wasserabspaltung mit äthanolischer Salzsäure, führte in jedem Falle zum 7-H-Benzanthren. Dasselbe ist der Fall, wenn man die Carbinole in 80%iger Schwefelsäure löst. Auch das Erhitzen der Carbinole mit Ansolvosäuren, wie Zinkchlorid oder Magnesiumbromid, führte zu demselben Ergebnis. Ausserdem wurde versucht, Benzoate der Carbinole thermisch zu zersetzen, doch auch diese Methode führte wie die Chromatographie des Carbinols an saurem Aluminiumoxyd ausschliesslich zum 7-H-Benzanthren.

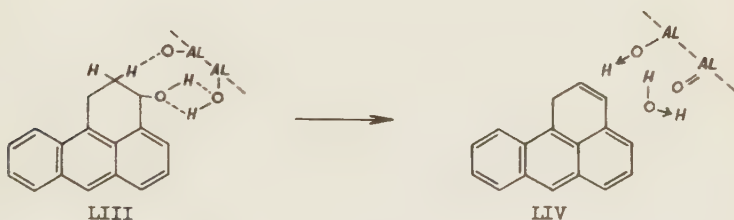
Bei allen vorstehend erwähnten Reaktionen werden Katalysatoren mit saurem Charakter verwandt, von denen zum Teil auch bekannt ist, dass sie Verschiebungen von Doppelbindungen in aliphatischen Ketten katalysieren.

Zu den neutralen Wasserabspaltungs-Katalysatoren zählen die neutralen Oxyde von Aluminium, Thorium, Wolfram und Titan. Vor allem das γ -Aluminiumoxyd ist als hochwirksamer Katalysator bekannt. Erhitzt man aber, wie bei diesem Typ der Wasserabspaltungsreaktion üblich, ein Gemisch eines der oben angegebenen Carbinole mit Aluminiumoxyd nach Woelm (Akt.I, neutral oder basisch), so tritt Wasserabspaltung zum 7-H-Benzanthren, die von Zersetzungserscheinungen in grösserem Umfange begleitet ist, ein.

Anders verhält es sich, wenn die Carbinole XLIX - LII an neutralem oder basischem Aluminiumoxyd der Aktivität I chromatographiert werden. Hierbei entstehen - wie in dieser Arbeit beschrieben - zum Teil die isomeren Benzanthrene.

Es fällt auf, dass neutrales und basisches Aluminiumoxyd je nach Reaktionstemperatur die Wasserabspaltung aus den Carbinolen der Anthracenreihe (XLIX und LI) verschieden katalysieren. Bei der Wasserabspaltungsmethode mit Erhitzung (unter Sauerstoffausschluss) liegen die Reaktionstemperaturen über 200° , das sind Temperaturen, bei denen radikalische Mechanismen zu überwiegen pflegen, während die Tieftemperaturreaktionen zweifellos meist nicht radikalisch verlaufen. Man kann also annehmen, dass hier zwei grundsätzlich verschiedene Reaktionstypen ablaufen.

Es fiel im Verlaufe dieser Arbeit einige Male auf, dass manchmal die Wasserabspaltung bei der Chromatographie entweder überhaupt nicht eintrat



oder so stark gehemmt war, dass nur kleine Ausbeuten erzielt wurden.

Es wurde beobachtet, dass dies nur bei ganz frischem Aluminiumoxyd (Akt.I) der Fall war. Man konnte diese Erscheinung vermeiden, wenn man die Flasche mit Aluminiumoxyd etwa 15 Minuten lang an der Luft offenstehen liess.

in der folgenden Abbildung ist die Reaktion zwischen dem
Natrium und dem Wasser dargestellt. Wie man sieht, wird
bei dieser Art der Reaktion eine große Menge an
Wasserstoffgas frei. Dieses Gas ist sehr leicht
entzündlich und kann bei Berührung mit einem
offenen Feuer ausbrechen. Man muss also sehr vorsichtig
mit dieser Reaktion umgehen. In der Abbildung ist
auch die Reaktion zwischen Natrium und Wasser dargestellt.
Diese Reaktion ist ebenfalls sehr heftig und führt
zur Freisetzung von Wasserstoffgas. Man muss also
auch hier sehr vorsichtig sein. In der Abbildung ist
auch die Reaktion zwischen Natrium und Wasser dargestellt.
Diese Reaktion ist ebenfalls sehr heftig und führt
zur Freisetzung von Wasserstoffgas. Man muss also
auch hier sehr vorsichtig sein.

Die Abbildung zeigt die Reaktion zwischen Natrium und Wasser.

Es ist zu sehen, dass bei dieser Reaktion eine große Menge an Wasserstoffgas frei wird.

Die Abbildung zeigt die Reaktion zwischen Natrium und Wasser. Man sieht, dass bei dieser Reaktion eine große Menge an Wasserstoffgas frei wird. Dieses Gas ist sehr leicht entzündlich und kann bei Berührung mit einem offenen Feuer ausbrechen. Man muss also sehr vorsichtig mit dieser Reaktion umgehen. In der Abbildung ist auch die Reaktion zwischen Natrium und Wasser dargestellt. Diese Reaktion ist ebenfalls sehr heftig und führt zur Freisetzung von Wasserstoffgas. Man muss also auch hier sehr vorsichtig sein.

Dieses Phänomen liesse sich durch den von Eistert ³⁷⁾ beschriebenen Reaktionsmechanismus der Wasserabspaltung aus Alkoholen unter Katalyse von Aluminiumoxyd deuten. Die Dehydratisierung erfolgt demnach nach dem Schema einer "Wasserstoffaustauschkatalyse" (LIII - LIV). Wasserfreies Aluminiumoxyd katalysiert deshalb die Wasserabspaltung nicht. Es sind danach zu urteilen also einige Hydroxylgruppen erforderlich, die die Wasserabspaltung einleiten müssen, wenn dieser Mechanismus auch für den in dieser Arbeit beschriebenen Fall zutrifft.

37) B. Eistert: "Chemismus und Konstitution", Bd. I, S. 306

VII. Zusammenfassung.

- 1) Es wurden die β -(Aryl-1 bzw. -9)-propionsäuren des Anthracens und des Phenanthrens dargestellt, wobei die Synthese der β -(Anthranyl-1)-propionsäure erstmals durchgeführt wurde.
- 2) Aus den dargestellten β -Aryl-propionsäuren wurden die entsprechenden Benzperinaphthanone-(7) dargestellt. Bisher war von diesen Benzperinaphthanonen-(7) lediglich das 4,5-Benzperinaphthanon-(7) in der Literatur beschrieben worden.
- 3) Reduktion der Benzperinaphthanone-(7) mit Lithiumaluminiumhydrid und anschließende Wasserabspaltung unter sauren Bedingungen führt stets zum 7-H-Benzanthren.
Entsprechendes gilt für die Wasserabspaltung aus den durch homologe Reduktion der Benzperinaphthanone-(7) mit Methylmagnesiumjodid entstandenen tertiären Carbinolen. Lediglich das 1-Methyl-7-H-benzanthren konnte auf diese Art nicht dargestellt werden.
- 4) Führt man die Wasserabspaltung aus den Carbinolen unter neutralen oder - besser - unter basischen Bedingungen aus, so entstehen in der Anthracenreihe 1-H-Benzanthren und 3-H-Benzanthren. In der Phenanthrenreihe führt auch diese Methode zum 7-H-Benzanthren.
Von den entsprechenden Methylhomologen des 1-H-Benzanthrens und des 3-H-Benzanthrens konnte mit Sicherheit nur das 3-Methyl-1-H-benzanthren gefasst werden.
- 5) Die drei isomeren Benzanthrene haben in 80%iger Schwefelsäure identische UV-Absorptionsspektren, was für ein für alle drei identisches Carbenium-Ion spricht. Bei Reisolierung der Kohlenwasserstoffe aus schwefelsaurer Lösung wurde stets nur 7-H-Benzanthren erhalten (analoge Verhältnisse ergaben sich bei den 3-Methyl-Isomeren des 1-H- und 7-H-Benzanthrens). Die 7-H-Form des Benzanthrens ist also die stabilste, was im Einklang damit steht, dass von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus sechsgliedrigen Ringen mit einer CH_2 -Gruppe in der Literatur bisher stets nur eine Form beschrieben worden ist, und zwar bei derartigen Kohlenwasserstoffen mit vier Ringen und mehr fast ausnahmslos diejenige Form, bei welcher alle Doppelbindungen in aromatischen Ringen angeordnet sind.

- 6) Das wesentliche Ergebnis dieser Arbeit ist die Sicherung der Existenz isomerer Benzanthrene. Die Frage nach der Realisierbarkeit derartiger Isomeren war zunächst im Zusammenhang mit der Betrachtung der Dehydrosteranthrene gestellt worden. Auch für diese Verbindungen muss man annehmen, dass entsprechende Isomere prinzipiell möglich sind.

VIII. Beschreibung der Versuche .

Die UV-Spektren wurden mit dem Spektrophotometer Zeiss PM QII aufgenommen, die IR-Spektren mit dem selbstregistrierenden Perkin-Elmer-Spektrophotometer Modell 21. Die Analysen wurden von Dr.-Ing. A.Schoeller, Kronach (Oberfranken), und Alfred Bernhardt, Mülheim (Ruhr), ausgeführt. Sämtliche Schmelzpunkte unkorrigiert. Das verwandte Benzin hatte einen Sdp. von 40 - 60°.

1) β -(2-Hydroxy-oktahydro-anthranyl-1)-propionsäure-lacton (XXIX).

0,86 g Kalium wurden in 16 ccm tert. Butylalkohol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 3,95 g 1-Oxo-1,2,3,4,5,6,7,8-oktahydro-anthracen²⁸⁾ und 5,22 g Bernsteinsäurediäthylester gegeben. Anschliessend wurde das Gemisch nach Zugabe von 4 ccm tert. Butylalkohol in einem N₂-gefüllten System 40 - 60 Minuten lang gekocht, und zwar so lange, bis sich eine braunrote Lösung gebildet hatte. Nach Abkühlung des Reaktionsansatzes wurde mit etwa 15 ccm verdünnter Salzsäure (2n) hydrolysiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde dann in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser (das Waschwasser muss mit Äther reextrahiert werden) und anschliessend mit ln-Ammoniak sorgfältig ausgeschüttelt. Aus der mit Äther gewaschenen ammoniakalischen Lösung wurde durch Ansäuern Oktahydro-anthranyliden-(1)-bernsteinsäure-monoäthylester freigesetzt (5,9 g = 91 % d.Th.).

Der rohe Oktahydro-anthranyliden-(1)-bernsteinsäure-monoäthylester wurde in einem Gemisch von 3,5 ccm Eisessig, 1,75 ccm konz. Salzsäure und 2,5 ccm Wasser²⁴ Std. gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in Äther aufgenommen. Die mit Wasser gewaschene ätherische Lösung wurde sorgfältig mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgeschüttelt (s.Nr.2), dann neutral gewaschen und getrocknet. Ihr Rückstand wurde in Benzol-Benzin-(3:1)-Lösung über eine Säule von Aluminiumoxyd (Akt.II) filtriert. Der Rückstand des Filtrats lieferte nach Umkristallisieren aus einem Benzol-Azeton-(1:1)-Gemisch das β -(2-Hydroxy-oktahydro-anthranyl-1)-propionsäure-lacton in weissen Nadeln vom Schmp. 109 - 110°.

Ausbeute: 1,1 g = 19 % d.Th.

Analysendaten: 4,608 mg Sbst.: 13,510 mg CO₂; 3,220 mg H₂O
C₁₇H₂₀O₂ (256,34) Ber.: C 79,65; H 7,87
Gef.: C 79,97; H 7,82

UV-Spektrum des β -(2-Hydroxy-oktahydro-anthranyl-1)-propionsäure-lactons in Äthanol: λ max (log ϵ) 221 (4,01) 274 (3,24) und 284 $m\mu$ (3,20)

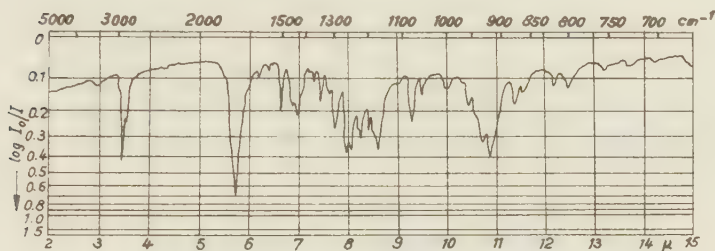


Fig. 12

IR-Spektrum des β -(2-Hydroxy-oktahydro-anthranyl-1)-propionsäure-lactons (fest in KBr)

- 2) β -(3,4,5,6,7,8-Hexahydro-anthranyl-1)-propionsäure (XXX) oder β -(1,2,3,4,5,6,7,8-Oktahydro-anthranylid-1)-propionsäure.

Der Natriumbicarbonat-Auszug, der bei der Aufarbeitung des vorstehend beschriebenen Lactons (XXIX) anfiel, wurde sorgfältig mit Äther gewaschen und dann mit Salzsäure angesäuert. Der Niederschlag wurde abfiltriert und aus einem Dioxan-Benzin-Gemisch (1 : 1) umkristallisiert: β -(Hexahydro-anthranyl-1)-propionsäure oder β -(Oktahydro-anthranylid-1)-propionsäure in farblosen Nadeln vom Schmp. 158-161°. Ausbeute: 3,4 g = 57 % d.Th.

Analysendaten: 4,894 mg Subst.: 14,335 mg CO₂; 3,410 mg H₂O

C₁₇H₂₀O₂ (256,34) Ber.: C 79,65; H 7,87

Gef.: C 79,91; H 7,80

UV-Spektrum der β -(Hexahydro-anthranyl-1)-propionsäure oder β -(Oktahydro-anthranylid-1)-propionsäure in Äthanol: λ max (log ϵ) 225 (4,44), 264 (4,00), 292,5 (3,53) und 304 $m\mu$ (3,43)

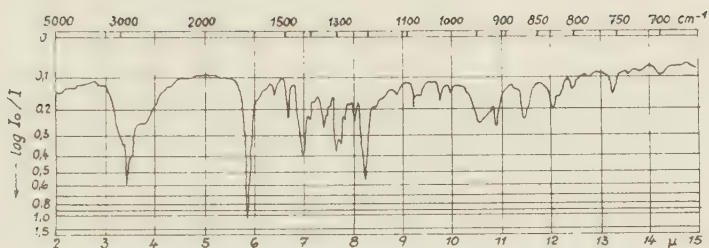


Fig. 13

IR-Spektrum der β -(Hexahydro-anthranyl-1)-propionsäure oder β -(Oktahydro-anthranylid-1)-propionsäure (fest in KBr)

- 3) β -(3,4,5,6,7,8-Hexahydro-anthranyl-1)-propionsäure (XXX) oder β -(1,2,3,4,5,6,7,8-Oktahydro-anthranylid-1)-propionsäure aus β -(2-Hydroxy-oktahydro-anthranyl-1)-propionsäure-lacton (XXIX).

8 g β -(2-Hydroxy-oktahydro-anthranyl-1)-propionsäure-lacton

wurden in einem Gemisch von 10,5 ccm Eisessig, 5,25 ccm konz. Salzsäure und 7,5 ccm Wasser 25 Stdn. zum Sieden erhitzt. Bei Aufarbeitung wie unter 1) und 2) beschrieben, konnten 1,9 g Ausgangsmaterial und 5,8 g β -(Hexahydro-anthranyl-1)-propionsäure aus dem Reaktionsansatz isoliert werden.

- 4) β -(Anthranyl-1)-propionsäure (XVIII).

a) 2 g β -(Hexahydro-anthranyl-1)-propionsäure oder β -(Oktahydro-anthranylid-1)-propionsäure wurden mit 400 mg Palladium-Tierkohle unter N_2 etwa 1 1/2 Stdn. auf 290° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Abkühlen in Äther-Benzol aufgenommen und die filtrierte Lösung mit 2n-Natronlauge ausgeschüttelt. Der Alkalizug wurde mit Äther gründlich gewaschen und anschliessend mit verd. Salzsäure angesäuert. Der Niederschlag wurde abfiltriert und

aus Äthanol umkristallisiert: β -(Anthranyl-1)-propionsäure in weissen Blättchen vom Schmp. 191 - 193°.

Ausbeute: 0,65 g = 30 % d.Th.

- b) Werden 2 g β -(Hexahydro-anthranyl-1)-propionsäure oder β -(Oktahydro-anthranyliden-1)-propionsäure in ätherischer Lösung mit einem kleinen Überschuss von Diazomethan umgesetzt, der rohe Methylester mit 400 mg Palladium-Tierkohle 1 1/4 Stdn. unter N₂ auf 315° erhitzt und das Reaktionsprodukt nach dem Abkühlen in Benzol-Azeton aufgenommen, dann gewinnt man durch Verseifung des Rückstandes der über Aluminiumoxyd filtrierten Lösung mit methanolischer Kalilauge ebenfalls die β -(Anthranyl-1)-propionsäure vom Schmp. 191 - 193° (aus Äthanol).

Ausbeute: 1,4 g = 68 % d.Th.

Analysendaten: 5,105 mg Sbst.: 15,305 mg CO₂; 2,490 mg H₂O

C₁₇H₁₄O₂ (250,3) Ber.: C 81,57; H 5,63

Gef.: C 81,80; H 5,46

UV-Spektrum der β -(Anthranyl-1)-propionsäure in Äthanol:

λ max (log ϵ) 219 (3,96), 254 (5,08), 326 (3,35), 342 (3,63),
359 (3,79) und 377 m μ (3,72)

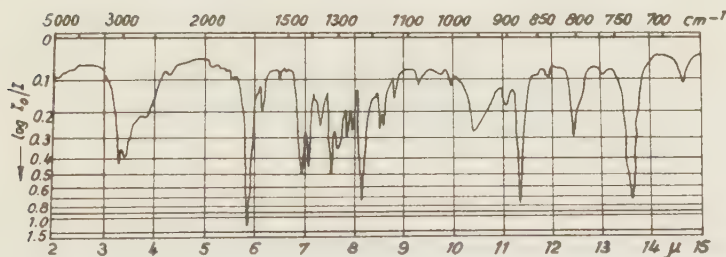


Fig. 14

IR-Spektrum der β -(Anthranyl-1)-propionsäure
(fest in KBr)

5) β -(Phenanthryl-9)-propionsäure (XXIV).

Da die in der Literatur beschriebene Reduktion von β -(Phenanthryl-9)-acrylsäure mit Natriumamalgam ³¹⁾ bei der Nacharbeitung unbefriedigende Ausbeuten lieferte, wurde an Stelle der dort beschriebenen Methode der Reduktion mit zugesetztem Natriumamalgam eine elektrochemische Variation der Reduktion mit Natriumamalgam eingeschlagen, die ähnlich bereits für die Reduktion von Zimtsäure zur Dihydrozimtsäure beschrieben worden ist ³⁸⁾.

Im folgenden sei zunächst die Apparatur (Abb.1) beschrieben. Ein in

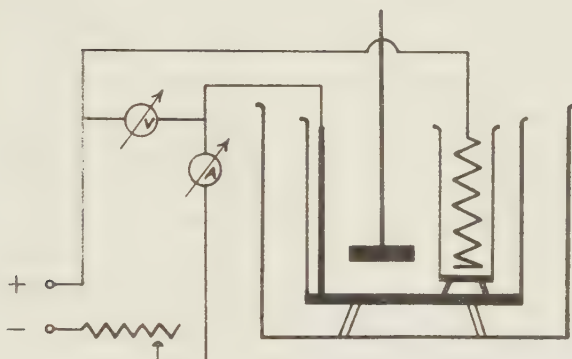


Abb. 1

Aufbau der Apparatur zur elektrochemischen
Hydrierung der β -(Phenanthryl-9)-acrylsäure
(Beschreibung siehe Text)

einem grösseren Kühltrog stehendes Gefäss von 15 cm Durchmesser und etwa 25 cm Höhe wird bis zu einer Höhe von 1/2 cm mit Quecksilber angefüllt. In die als Kathode dienende Quecksilberschicht taucht als Zuleitung ein mit Isolationsmaterial versehener Kupferstab von 1/2 cm Dicke ein, der am unteren Ende einige Millimeter vom Isolationsmaterial befreit worden ist. Als Anode fungiert eine Bleispirale, die

³⁸⁾ H. Gilman u.L.C.Heckert: Organic Syntheses Vol.1 (1948), S.311 ff

etwa die gleiche Oberfläche hat wie die Kathode. Der Anodenraum ist vom Kathodenraum durch ein Tondiaphragma von 4 1/2 cm Durchmesser abgetrennt. Das Diaphragma steht auf einem etwa 1 cm hohen Porzellanständer. Im Kathodenraum befindet sich ein Rührer. In den Stromkreis ist ein Regelwiderstand von den Dimensionen 3,6 Ohm und 15 Ampere eingeschaltet. Ferner sind entsprechend dimensionierte Voltmeter und Amperemeter in den Stromkreis eingebaut. Anoden- und Kathodenraum wurden mit 7 bis 8%iger Natriumsulfatlösung angefüllt und gereinigte β -(Phenanthryl-9)-acrylsäure in den Elektrolyten des Kathodenraums (ständiges Rühren!) suspendiert. Eine 2/3 molare Lösung von Natriumhydroxyd wird während der Reduktion in solchen Portionen zum Elektrolyten des Kathodenraums gegeben, dass die Bildung des Natriumsalzes der β -(Phenanthryl-9)-acrylsäure vermieden wird. Der Stromfluss wird so reguliert, dass stets etwa 10 - 12 Ampere bei 10 - 15 Volt Spannung fließen. Die zu reduzierende Säure löst sich im Verlauf der Reduktion vollständig. Die Lösung im Anodenraum wird durch Zugabe von hochkonzentrierter Natriumhydroxyd-Lösung alkalisch gehalten. Zur Reduktion von 50 g β -(Phenanthryl-9)-acrylsäure benötigt man etwa 50 - 60 Amperestunden. Das Ende der Reduktion kann man an der Entwicklung grösserer Mengen Wasserstoff erkennen.

Zur Aufarbeitung wird die Alkalilösung des Kathodenraums sorgfältig mit Äther gewaschen und dann mit verdünnter Säure angesäuert. Der abfiltrierte Niederschlag liefert nach Umlösen aus Dioxan β -(Phenanthryl-9)-propionsäure vom Schmp. 174 - 176° (Literatur: 173 - 174°).

Ausbeute: 85 - 90 % d.Th. (Literatur: 78 % d.Th. bei Reduktion mit zugesetztem Natriumamalgam)

6) β -(Phenanthryl-1)-propionsäure (XXI).

2 g β -(3,4-Dihydro-phenanthryl-1)-propionsäure³²⁾ und 400 mg Platin-Tierkohle wurden 1/2 Stde. unter N₂ auf 250 - 255° erhitzt. Der Alkaliauszug des Reaktionsproduktes wurde filtriert, mit Äther gewaschen und dann mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Der getrocknete Niederschlag ergab nach Umkristallisieren aus einem Benzol-Azeton-Gemisch (1 : 1) β -(Phenanthryl-1)-propionsäure³¹⁾ in weissen Blättchen vom Schmp. 190 - 191° (Literatur: 188,5 - 189°).

Ausbeute: 1,56 g = 78 % d.Th.

Identifizierung: durch Schmelzpunkt und Spektren.

7) 1,2-Benzperinaphthanon-(7) (XV).

5,2 g β -(Anthranyl-9)-propionsäure³⁰⁾ (Schmp. 192 - 193°) wurden in 50 ccm thiophenfreiem Benzol unter Zusatz von 6,5 g Phosphorpentachlorid durch zweistündiges Stehenlassen bei 10° in ihr Säurechlorid übergeführt. Anschliessend wurde mit einem Eis-Kochsalz-Gemisch gekühlt und 6,5 ccm Zinntetrachlorid in 40 ccm thiophenfreiem Benzol langsam unter Rühren zugetropft, wobei sich das Gemisch dunkelgrün färbte.

Nach 30 Minuten wurde das Reaktionsgemisch, welches stets bei einer Temperatur unter 10° gehalten werden muss, mit Eis-Salzsäure zersetzt und mit Benzol ausgeschüttelt. Der Benzolauszug wurde mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen und dann filtriert. Nachdem die rote Lösung 1 Stde. mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet worden war, wurde sie zur Reinigung über eine kurze Aluminiumoxydsäule filtriert und anschliessend vorsichtig im Wasserbad im Vakuum (nicht über 50° Badtemperatur) zur Trockene eingedampft. Das gelbbraune Rohprodukt (3,8 g) wurde an neutralem Aluminiumoxyd (Akt.II) chromatographiert (Elution mit einem Benzin-Benzol-Gemisch im Verhältnis 1 : 3). (Diese Operation wurde bei einer Raumtemperatur von 4° durchgeführt.) Es resultierten als Rückstand des Benzin-Benzol-Eluates 1,5 g schwachgelbes 1,2-Benzperinaphthanon-(7) vom Schmp. 150° (Zers.) (aus Benzin).

Ausbeute: 1,5 g = 30 % d.Th.

Analysendaten: 5,133 mg Sbst.: 16,515 mg CO₂; 2,340 mg H₂O

C₁₇H₁₂O (232,29) Ber.: C 87,89; H 5,21

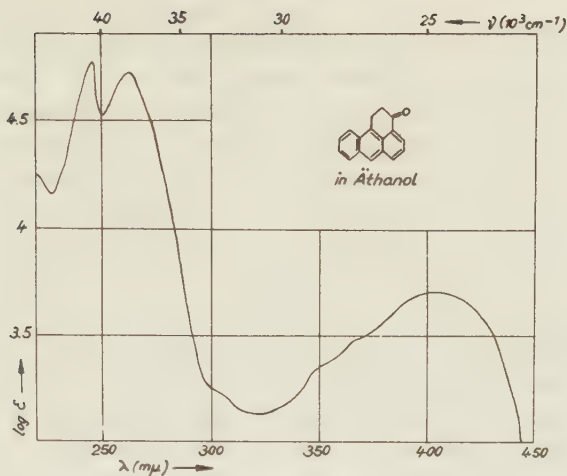
Gef.: C 87,78; H 5,10

Nach mehrmaligem Umlösen aus Äthanol bildet sich ein tiefgelb gefärbtes Produkt, dem nach den Analysendaten die Bruttoformel C₁₇H₁₀O zugeschrieben werden könnte.

Analysendaten: 5,355 mg Sbst.: 17,375 mg CO₂; 2,130 mg H₂O

C₁₇H₁₀O (230,27) Ber.: C 88,67; H 4,37

Gef.: C 88,52; H 4,45



8) 5,6-Benzperinaphthanon-(7) (XIX).

0,5 g β -(Anthranlyl-1)-propionsäure wurden zur Bildung des Säurechlorids in 35 ccm thiophenfreiem Benzol unter Zusatz von 1 g Phosphor-pentachlorid auf dem Wasserbade gelinde erhitzt. Nach Kühlung in einem Eis-Kochsalz-Gemisch wurden zur Lösung des Säurechlorids 0,65 ccm Zinntetrachlorid in 15 ccm thiophenfreiem Benzol gegeben, wobei augenblicklich Rotfärbung eintrat. Der Reaktionsansatz wurde 30 Min. bei 0° und 30 Min. auf Zimmertemperatur gehalten. Darauf wurde mit einem Eis-Salzsäure-Gemisch hydrolisiert (sehr lange schütteln!). Die benzolische Lösung wurde mit 2n-Natronlauge ausgeschüttelt und anschliessend gründlich mit Wasser gewaschen. Die mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknete Lösung wurde im Wasserbad im Vakuum bei höchstens 60° abgedampft und ergab als Rückstand 435 mg eines gelben Produktes. Durch Chromatographie dieses Produktes an neutralem Aluminiumoxyd (Akt.II) konnte als Rückstand der Eluat-Fraktion Benzin-Benzol (3 : 1) hellgelbes 5,6-Benzperinaphthanon-(7) gewonnen werden, das nach Umkristallisieren aus einem Benzin-Benzol-Gemisch einen Schmp. von 88 - 90° aufwies.

Ausbeute: 258 mg = 55 % d.Th.

Analysendaten: 5,020 mg Sbst.: 16,150 mg CO₂; 2,350 mg H₂O

C₁₇H₁₂O (232,29) Ber.: C 87,89; H 5,21

Gef.: C 87,76; H 5,24

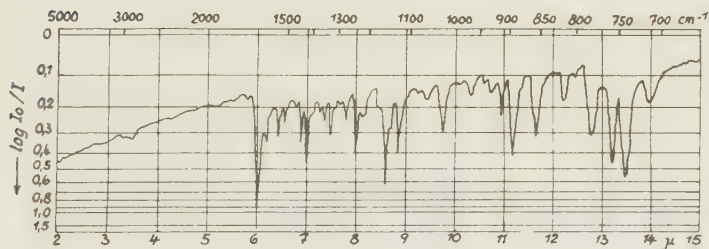


Fig. 17

IR-Spektrum des 5,6-Benzperinaphthanons-(7)
(fest in KBr)

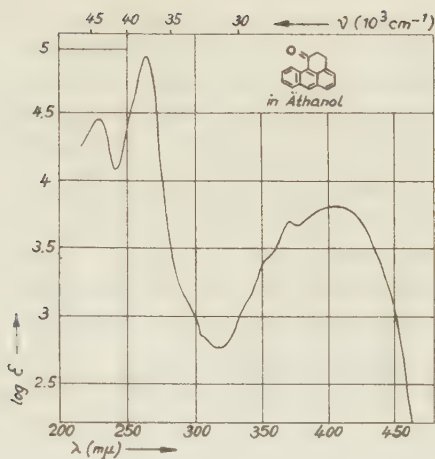


Fig. 18

UV-Spektrum des 5,6-Benzperinaphthanons-(7)
(in Äthanol)<sup>+) (λ max (log ε) 227 (4,46),
265 (4,94), 372 (3,71) und 405 mμ (3,82))</sup>

9) 4,5-Benzperinaphthanon-(7) (XXII).

- a) Die Methode der Cyclisierung der β-(Phenanthryl-1)-propionsäure (0,5 g) nach W. Bachmann und M.C. Kloetzel ³¹⁾ (Behandlung des in Nitrobenzol mit Phosphorpentachlorid dargestellten Säurechlorids mit wasserfreiem Aluminiumchlorid) lieferte bei der Nacharbeitung 176 mg (= 37 % d.Th.) 4,5-Benzperinaphthanon-(7) vom Schmp. 131 - 132° (Literatur: 130,5 - 131,5°) und 16 mg (= 3 % d.Th.) 3'-Oxo-1,2-cyclopenteno-phenanthren vom Schmp. 195 - 197° (Literatur: 195°).
- b) 0,5 g β-(Phenanthryl-1)-propionsäure wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 1 g Phosphorpentachlorid durch 1 1/2stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur in das Säurechlorid übergeführt. Die

<sup>+) Zum Vergleich: UV-Spektrum des Anthracen-9-aldehyds (in n-Heptan):
λ max (log ε) 232 (4,55), 262 (5,09), 372 (3,83) und 398 mμ (3,80)
und des 2-Acethyl-anthracens (in Äthanol): λ max (log ε) 240 (4,47),
262 (4,78), 270 (4,81), 326 (3,50), 341 (3,70), 361 (3,70), 380 (3,53)
und 398 mμ (3,60).</sup>

Nach R.A.Friedel u.M.Orchin: Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds, J.Wiley & Sons Inc., New York 1951

sehr kalte Lösung des Säurechlorids wurde zu einem eisgekühlten Ansatz von 1,5 g feinzerriebenen wasserfreiem Aluminiumchlorid in 30 ccm Schwefelkohlenstoff unter ständigem Rühren gegeben. Der Ansatz wurde 24 Stdn. bei 0° gehalten und danach vorsichtig mit Eis-Salzsäure zersetzt. Der Schwefelkohlenstoff wurde sorgfältig abgedampft und der Rückstand in Benzol aufgenommen. Die Benzol-Lösung wurde mit verdünntem Alkali ausgeschüttelt und mit Wasser neutral gewaschen. Die mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknete benzolische Lösung wurde eingedampft und der Rückstand an neutralem Aluminiumoxyd (Akt.II) chromatographiert. Bei Elution mit Benzin-Benzol (1 : 1) wurde 4,5-Benzperinaphthanon-(7) gewonnen, welches aus Azeton in gelben Nadeln vom Schmp. 131 - 132° kristallisierte (3'-Oxo-1,2-cyclopenteno-phenanthren konnte bei dieser Methode nicht isoliert werden).

Ausbeute: 193 mg = 41 % d.Th.

Identifizierung: durch Schmelzpunkt und Spektren.

10) 2,3-Benzperinaphthanon-(7) (XXV) und 1'-Oxo-9,10-cyclopenteno-phenanthren (XXVI).

1 g β -(Phenanthryl-9)-propionsäure wurde in 40 ccm thiophenfreiem Benzol mit 2 g Phosphorpentachlorid versetzt. Das Gemisch stand 1 Stde. bei Zimmertemperatur und wurde dann noch etwas auf dem Wasserbad erwärmt. Zu der eisgekühlten Lösung des Säurechlorids wurde unter ständigem Rühren eine Mischung von 1,3 ccm Zinntetrachlorid in 30 ccm thiophenfreiem Benzol gegeben. Der Ansatz wurde 1 Stde. bei 0° und dann noch 1/2 Stde. auf Zimmertemperatur gehalten. Anschliessend wurde vorsichtig mit Eis-Salzsäure hydrolysiert (langes Schütteln notwendig!). Nachdem die Benzol-Lösung mit Alkali ausgeschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet worden war, wurde das Lösungsmittel vorsichtig im Wasserbad im Vakuum abgedampft (Badtemperatur nicht über 50°!). Die Chromatographie der Benzin-Lösung des braungelben Rohproduktes (850 mg = 89 % d.Th.) an saurem Aluminiumoxyd (Akt.II) lieferte bei der Elution mit Benzin-Benzol-Gemischen im wesentlichen drei Fraktionen: Benzin-Benzol-(3:1)-Fraktion und 1. und 2. Benzin-Benzol-(1:1)-Fraktion.

a) Die Benzin-Benzol-(3:1)-Fraktion lieferte bei weitgehendem vorsichtigem Einengen kristallines 2,3-Benzperinaphthanon-(7), das sich auch bei vorsichtigem Trocknen sofort unter Dunkelfärbung zersetzt (ein Schmelzpunkt konnte daher nicht bestimmt werden).

Ausbeute (durch Bestimmung des Trockenrückstandes eines aliquoten Teiles der Lösung): 160 mg = 17 % d.Th.

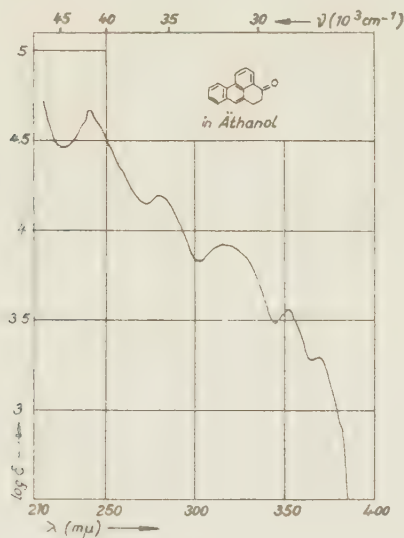


Fig. 19

UV-Spektrum des 2,3-Benzperinaphthanons-(7)
(in Äthanol)⁺ ($\lambda_{\max}$ (log ϵ) 241 (4,65),
281 (4,19), 316 (3,92), 351 (3,56) und
370 mμ (3,29))

⁺) Bestimmung der Einwaage durch Wägung des Trockenrückstandes eines aliquoten Teiles der Messlösung.

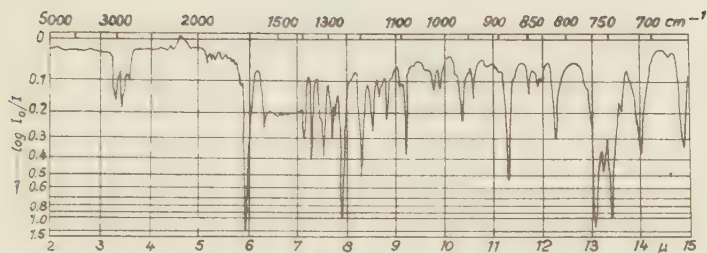


Fig. 20

IR-Spektrum des 2,3-Benzperinaphthanons-(7)
(in CS₂)

2,3-Benzperinaphthanon-(7) lieferte beim Erwärmen in saurer alkoholischer Lösung mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin ein tiefrotes 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 296 - 299° (UV-Spektrum in Chloroform: λ max (log ϵ) 261 (4,46), 395 (4,40).

Analysendaten des 2,4-Dinitrophenylhydrazons:

4,790 mg Subst.: 0,573 ccm N₂ (25°, 760 mm)

C₂₃H₁₆O₄N₄ (412,14) Ber.: N 13,59 %; Gef.: N 13,71 %

2,3-Benzperinaphthanon-(7) ergab bei der Reduktion nach Clemmensen ³¹⁾ 1,10-Trimethylen-phenanthren vom Schmp. 154° (Literatur: 153 - 154°).

- b) Der erste Anteil der Benzin-Benzol-(1:1)-Fraktion des Chromatogrammes ergab als Rückstand eine auch nach mehrfachem Umlösen aus Azeton konstant bei 112° schmelzende Substanz: Molekülverbindung von 2,3-Benzperinaphthanon-(7) und 1'-Oxo-9,10-cyclopenteno-phenanthren. Ausbeute: 235 mg = 25 % d.Th.

(UV-Spektrum Fig.21 s.S.53, IR-Spektrum Fig.22 s.S.53)

- c) Der zweite (grössere) Anteil der Benzin-Benzol-(1:1)-Fraktion des Chromatogrammes ergab als Rückstand nach Umlösen aus Äthanol 1'-Oxo-9,10-cyclopenteno-phenanthren vom Schmp. 164° (Literatur ³⁴⁾: 163 - 164°).

Ausbeute: 442 mg = 47 % d.Th.

(UV-Spektrum Fig.23 s.S.54, IR-Spektrum Fig.24 s.S.54)

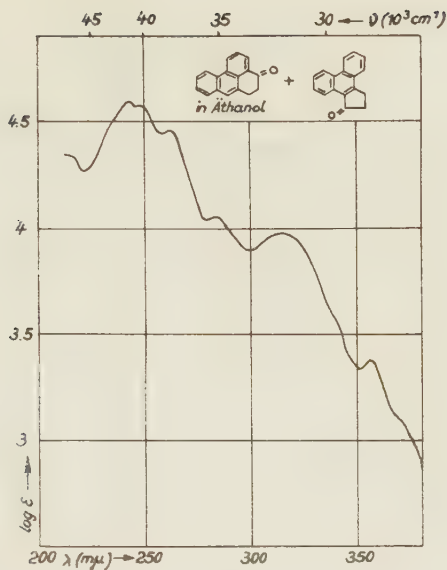


Fig. 21

UV-Spektrum der Molekülverbindung von
2,3-Benzperinaphthanon-(7) und 1'-Oxo-
9,10-cyclopenteno-Phenanthren (in Äthanol)
(λ_{max} ($\log \epsilon$) 242 (4,59), 247 (4,58),
262 (4,46), 284 (4,06), 315 (3,98) und
356 $m\mu$ (3,48))

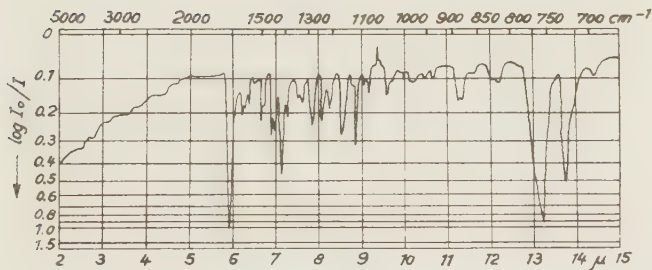


Fig. 22

IR-Spektrum der Molekülverbindung von
2,3-Benzperinaphthanon-(7) und 1'-Oxo-
9,10-cyclopenteno-phenanthren (fest in KBr)

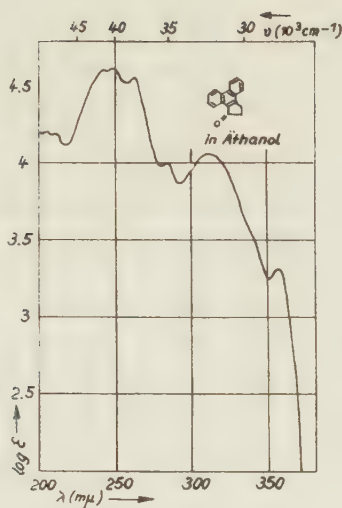


Fig. 23

UV-Spektrum des 1'-Oxo-9,10-cyclopenteno-phenanthrens (in Äthanol) ($\lambda_{\max}$ ($\log \epsilon$) 242 (4,61), 247 (4,62), 262 (4,57), 284 (4,01), 312 (4,06) und 356 mμ (3,32))

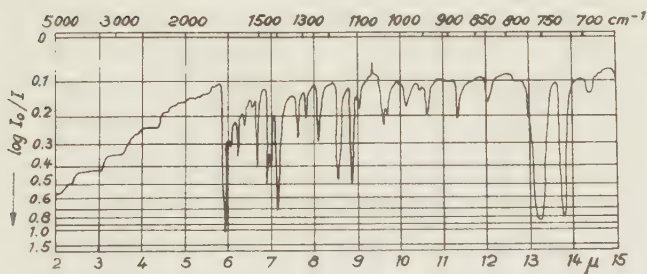


Fig. 24

IR-Spektrum des 1'-Oxo-9,10-cyclopenteno-phenanthrens (fest in KBr)

- 1) Die Reduktion der Benzperinaphthanone-(7) zu den entsprechenden 7-Hydroxy-benzperinaphthanolen-(7) (XVI und XXXI - XXXIII).
-

Die Reduktion der Benzperinaphthanone-(7) wurde immer auf die gleiche Art durchgeführt und sei im folgenden am Beispiel des 2,3-Benzperinaphthanols-(7) beschrieben:

2 g 2,3-Benzperinaphthanon-(7) wurden in einem Gemisch von abs. Äther und abs. thiophenfreiem Benzol (1 : 1) gelöst und tropfenweise mit einer Äther-Lösung von Lithiumaluminiumhydrid (3 Mol Überschuss) unter ständigem Rühren unter N_2 und bei Feuchtigkeitsausschluss versetzt. Die Mischung wurde 3 Stdn. mit Eis gekühlt und zum Schluss noch etwa 1 1/2 Stdn. auf 50° erwärmt, dann mit einem Natriumhydrogencarbonat-Eis-Gemisch zersetzt (etwa 2 Stdn. auf der Schüttelmaschine schütteln) und mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherschicht wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen und mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft.

Ausbeute: 1,82 g = 91 % d.Th.

Die Ausbeuten an den ungereinigten Hydroxyverbindungen, die sich beim Umkristallisieren zersetzen, lagen in allen Fällen stets zwischen 90 und 95 % d.Th.

Alle Verbindungen zeigten im IR-Spektrum eine typische OH-Bande bei $3,05 - 3,1 \mu$.

UV-Spektren:

- a) 1,2-Benzperinaphthanol-(7) (XVI): $\lambda_{\max} (\log \epsilon)$ 219 (4,12), 252 (4,95), 257 (4,96), 335 (3,48), 350 (3,65), 367 (3,74) und $387 m\mu$ (3,67).
- b) 5,6-Benzperinaphthanol-(7) (XXXI): $\lambda_{\max} (\log \epsilon)$ 219 (4,08), 257 (5,12), 332 (3,38), 349 (3,69), 367 (3,88) und $387 m\mu$ (3,84).
- c) 4,5-Benzperinaphthanol-(7) (XXXIII): $\lambda_{\max} (\log \epsilon)$ 256 (4,71), 277,5 (4,07), 287,5 (4,02), 299 (4,12), 326 (2,91), 341 (2,81) und $347 m\mu$ (2,78).
- d) 2,3-Benzperinaphthanol-(7) (XXXII): $\lambda_{\max} (\log \epsilon)$ 255 (4,68), 279 (4,02), 290 (3,95), 301 (4,01), 320 (2,62), 335 (2,73) und $352 m\mu$ (2,67).

12) 7-H-Benzanthren (V) aus den 7-Hydroxy-benzperinaphthanen (XVI und XXXI - XXXIII).

Die Darstellung des 7-H-Benzanthrens aus den 7-Hydroxy-benzperinaphthanen XVI und XXXI - XXXIII wurde immer auf die gleiche Art durchgeführt und sei im folgenden an einem Beispiel beschrieben:

0,66 g 1,2-Benzperinaphthanol-(7) wurde in mit gasförmiger Salzsäure gesättigtem Äthanol (20 ccm) 30 Min. in N_2 -Atmosphäre unter Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde in Wasser gegossen und dann mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherauszug wurde zuerst mit verd. Alkali, dann mit Wasser gewaschen und schliesslich mit Natriumsulfat getrocknet. Anschliessend wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand in Benzin-Lösung an neutralem Aluminiumoxyd (Akt.III) chromatographiert (Raumtemperatur ca. 5°). Einem kleinen Vorlauf (Gelbfärbung mit konz. Schwefelsäure) folgte eine grössere Fraktion (Rotfärbung mit konz. Schwefelsäure), deren Rückstand (Abdampfen i.V. bei tiefer Temperatur) nach Umlösen aus Benzin 7-H-Benzanthren vom Schmp. $80 - 81^{\circ}$ ergab.

Ausbeute: 0,19 g = 31 % d.Th.

Die anderen drei Hydroxyverbindungen 5,6-, 4,5- und 2,3-Benzperinaphthanol-(7) lieferten 7-H-Benzanthren in Ausbeuten von 28 - 32 % d.Th.

UV-Spektrum des 7-H-Benzanthrens in Äthanol (s.Fig.1 S.21):

$\lambda_{\max}$ (log ϵ) 222 (4,67), 229 (4,66), 247 (4,35), 329 (4,26) und 344 m μ (4,17).

UV-Spektrum des 7-H-Benzanthrens in 80%iger Schwefelsäure (s.Fig.5 S.23) $\lambda_{\max}$ (log ϵ) 216 (4,45), 255 (4,68), 405 (4,09), 480 (3,80) und 580 m μ (3,63).

IR-Spektrum des 7-H-Benzanthrens s.Fig.2 S.21.

13) 1-H-Benzanthren (XI).

0,64 g rohes 1,2-Benzperinaphthanol-(7) wurden in Benzin-Lösung über neutralem Aluminiumoxyd (Akt.I) unter CO_2 -Atmosphäre chromatographiert. Nach einem kleinen Vorlauf (Gelbfärbung mit konz. Schwefelsäure) folgte eine grössere Fraktion (Rotfärbung mit konz. Schwefelsäure), deren Rückstand (Abdampfen i.V. bei tiefer Temperatur) 1-H-Benzanthren ergab. Nach Umlösen aus Benzin: Schmp. $96-98^{\circ}$.

Die Operationen wurden im Kühlraum durchgeführt. Die Verbindung zer-
setzt sich unter Dunkelfärbung an der Luft in einigen Stunden.

Ausbeute: 0,19 g = 32 % d.Th.

Analysendaten: 4,782 mg Sbst.: 16,535 mg CO₂; 2,400 mg H₂O

C₁₇H₁₂ (216,29) Ber.: C 94,41; H 5,59

Gef.: C 94,35; H 5,62

UV-Spektrum des 1-H-Benzanthrens in Äthanol (s.Fig.1 S.21):

λ max (log ϵ) 222 (4,27), 232 (4,37), 251 (4,94), 324 (3,81),
337 (3,97), 354 (3,90), 374 (3,48) und 389 m μ (2,64).

UV-Spektrum des 1-H-Benzanthrens in 80%iger Schwefelsäure (s.Fig.5
S.23): λ max (log ϵ) 216 (4,39), 255 (4,66), 405 (4,05), 480
(3,78) und 580 m μ (3,60).

IR-Spektrum des 1-H-Benzanthrens s.Fig. 3 S. 22.

14) 3-H-Benzanthren (XII).

1,2 g 5,6-Benzperinaphthanol-(7) wurden in Cyclohexan-Lösung an
basischem Aluminiumoxyd (Akt.I) chromatographiert. Die Fraktionen
wurden in einer von Reinststickstoff durchspülten, sauerstofffreien,
stark gekühlten Apparatur bei Lichtausschluss aufgefangen. Nach
einem Vorlauf (Gelbfärbung in konz.Schwefelsäure) folgte zunächst
eine kleine Fraktion 7-H-Benzanthren, auf die dann scharf abgesetzt
die Fraktion mit 3-H-Benzanthren (Rotfärbung mit konz.Schwefelsäure)
folgte. Durch vorsichtiges Abblasen des Lösungsmittels mit Reinst-
stickstoff bei Kühlung unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Licht
gelang es, hellgelbes, nichtkristallisierendes 3-H-Benzanthren zu
isolieren, welches sich an der Luft in wenigen Minuten grün färbt
und bei etwas Erwärmung in eine schwarze Substanz zersetzt wird.
In Lösung ist der Stoff etwas stabiler.

Ausbeute: (Bestimmung durch Abblasen eines aliquoten Anteiles)

224 mg = 20 % d.Th.

UV-Spektrum des 3-H-Benzanthrens in Benzin (s.Fig.1 S.21):

λ max (log ϵ) 257 (4,89), 367 (3,68), 386 (3,71) und 402 m μ (3,54).

UV-Spektrum des 3-H-Benzanthrens in 80%iger Schwefelsäure (s.Fig.5
S.23) λ max (log ϵ) 216 (4,41), 255 (4,73), 405 (4,11) 480 (3,80)
und 580 m μ (3,63).

IR-Spektrum des 3-H-Benzanthrens in Cyclohexan s. Fig. 4 S. 22.

Zum Vergleich: IR-Spektrum des 7-H-Benzanthrens in Cyclohexan s. Fig. 25.

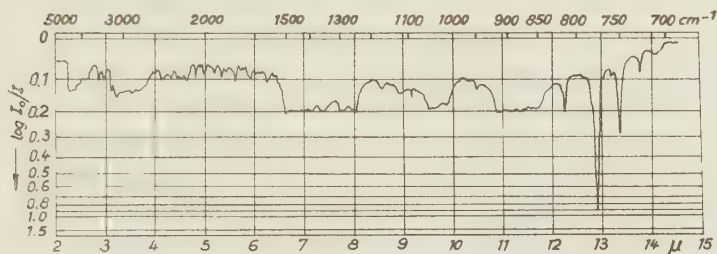


Fig. 25

IR-Spektrum des 7-H-Benzanthrens
(in Cyclohexan)

15) Versuche zur Darstellung von 4-H-Benzanthren (XIII) und 6-H-Benzanthren (XIV).

1 g rohes 4,5-Benzperinaphthanol-(7) wurde mit wenig Cyclohexan auf eine Säule von basischem Aluminiumoxyd (Akt. I) aufgezogen. Die auf der Säule befindliche Substanz wurde mit Benzin eluiert. Nach einem kleinen Vorlauf (Gelbfärbung mit konz. Schwefelsäure) wurde eine grössere Fraktion (Rotfärbung mit konz. Schwefelsäure) erhalten, die 7-H-Benzanthren als Rückstand ergab. Das isomere 4-H-Benzanthren konnte nicht gewonnen werden. Die Operationen wurden unter Beachtung der gleichen Vorsichtsmassnahmen, wie sie bei der Darstellung von 1-H- und 3-H-Benzanthren angewandt wurden, vorgenommen.

Ausbeute an 7-H-Benzanthren vom Schmp. 81°: 277 mg = 30 % d.Th.

Bei Verwendung von 2,3-Benzperinaphthanol-(7) als Ausgangsmaterial wurde bei dem gleichen Reaktionsgang ebenfalls ausschliesslich 7-H-Benzanthren vom Schmp. 81 - 82° gewonnen.

Ausbeute an 7-H-Benzanthren: 260 mg = 28 % d.Th.

- 16) Die Umsetzung der Benzperinaphthanone-(7) mit Methylmagnesiumjodid nach Grignard.

Die Methyl-hydroxyverbindungen wurden aus den Benzperinaphthanonen-(7) alle auf die gleiche Art dargestellt. Die Darstellung sei im folgenden für alle an einem Beispiel beschrieben:

Zu einer Lösung von 1,5 g 2,3-Benzperinaphthanon-(7) in abs. Äther wurde eine Grignard-Lösung aus 0,5 g Magnesium und 3 g Methyljodid in 50 ccm abs. Äther in schneller Tropfenfolge unter Rühren zugegeben (Raumtemperatur 4°). Nach einstündigem Stehenlassen wurde die Reaktionsmischung mit einem Natriumhydrogencarbonat-Eis-Gemisch hydrolysiert. Die ätherische Lösung wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers im Vakuum resultierten 1,2 g an einem Rohprodukt, das unrein weiterverarbeitet wurde.

- 17) 3-Methyl-1-H-benzanthren (XXXV).

0,65 g rohes 7-Methyl-1,2-benzperinaphthanol-(7) wurden in Benzin-Lösung an neutralem Aluminiumoxyd (Akt.I) chromatographiert. Nach einem Vorlauf (Gelbfärbung mit konz. Schwefelsäure) folgte eine grössere Fraktion, deren Rückstand (Abdampfen i.V. bei tiefer Temperatur) 3-Methyl-1-H-benzanthren (Rotfärbung mit konz. Schwefelsäure) ergab. Die Operationen wurden im Kühlraum unter CO₂-Atmosphäre durchgeführt. Nach Umlösen aus Benzin: Schmp. 113 - 114°.

Ausbeute: 0,18 g = 27,6 % d.Th.

Analysendaten: 4,099 mg Subst.: 14,085 mg CO₂; 2,250 mg H₂O

C₁₈H₁₄ (230,31) Ber.: C 93,87; H 6,13

Gef.: C 93,75; H 6,14

UV-Spektrum des 3-Methyl-1-H-benzanthrens in Äthanol (s.Fig.6 S.24): λ max (log ϵ) 224 (4,34), 231 (4,43), 251 (4,80), 334 (4,01), 350 (3,97) und 375 m μ (3,35).

UV-Spektrum des 3-Methyl-1-H-benzanthrens in 80%iger Schwefelsäure (s.Fig.8 S.25): λ max (log ϵ) 214 (4,62), 236 (4,23), 255 (4,47), 360 (3,56), 405 (4,31), 475 (3,96) und 580 m μ (3,81).

IR-Spektrum des 3-Methyl-1-H-benzanthrens s.Fig.7 S.25.

18) Versuch zur Darstellung von 1-Methyl-3-H-benzanthren.

1,2 g 7-Methyl-5,0-benzperinaphthanol-(7) wurde in Cyclohexan-Lösung an basischem Aluminiumoxyd (Akt.I) chromatographiert. Die Fraktionen wurden in einer von Reinststickstoff gespülten, sauerstofffreien, stark gekühlten Apparatur bei Lichtausschluss aufgefangen. Nach einem Vorlauf (Gelbfärbung in konz. Schwefelsäure) folgte eine Fraktion eines Kohlenwasserstoffs, der sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe löste. Durch vorsichtiges Abblasen des Lösungsmittels mit Reinststickstoff unter Kühlung bei weitgehendem Ausschluss von Luft-sauerstoff und Licht gelang es, eine lichtgelbe, nichtkristallisierende Substanz (XXXVIIa ?) zu isolieren, die gegenüber Sauerstoff und Erwärmung empfindlich ist. Das UV-Spektrum in 80%iger Schwefelsäure lässt nicht eindeutig den Schluss zu, dass es sich bei dieser Substanz um 1-Methyl-3-H-benzanthren handelt, zumal bei der Reisolierung des Kohlenwasserstoffs aus Schwefelsäure (s.u.) nicht das zu erwartende 1-Methyl-7-H-benzanthren (XXXVIIb) resultiert.

Ausbeute: 264 mg = 24 % d.Th.

UV-Spektrum der Substanz XXXVIIa (?) in Benzin (s.Fig.9 S.26):

$\lambda_{\max}$ (log ϵ) 222 (4,19), 236 (4,30), 257 (4,83), 322 (3,65), 370 (3,60) und 390 m μ (3,57).

UV-Spektrum der Substanz XXXVIIa (?) in 80%iger Schwefelsäure (s.

Fig.10 S 26): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) 255 (3,96), 410 (4,18) und 550 m μ (3,46).

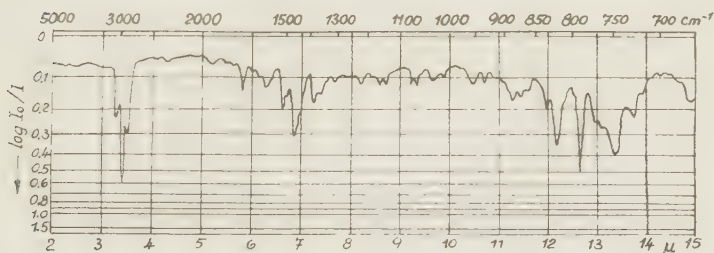


Fig. 26

IR-Spektrum des Wasserabspaltungsproduktes
aus 7-Methyl-5,0-benzperinaphthanol-(7)
(Substanz rein, kapillare Schicht)

19) Versuche zur Darstellung von 6-Methyl-4-H-benzanthren und
4-Methyl-6-H-benzanthren.

- a) 1,5 g rohes 7-Methyl-2,3-benzperinaphthanol-(7) wurden mit wenig Cyclohexan auf eine basische Aluminiumoxyd-Säule (Akt.I) aufgezogen. Die auf der Säule befindliche Substanz wurde mit Benzin eluiert. Nach einem kleinen Vorlauf (Gelbfärbung mit konz. Schwefelsäure) wurde eine grössere Fraktion mit dem weiter unten beschriebenen 4-Methyl-7-H-benzanthren isoliert. Das entsprechende isomere Benzanthrenhomologe konnte in keinem Falle gewonnen werden. Die Operationen wurden unter Beachtung der gleichen Vorsichtsmassnahmen, wie sie bei der Darstellung von 1-H-Benzanthren und 3-H-Benzanthren angewandt wurden, vorgenommen.

Ausbeute: 305 mg = 22 % d.Th.

- b) Der Versuch verlief bei Verwendung von 7-Methyl-4,5-benzperinaphthanol-(7) als Ausgangsmaterial analog. Es wurde entsprechend 6-Methyl-7-H-benzanthren gewonnen.

Ausbeute: 333 mg = 24 % d.Th.

20) 3-Methyl-7-H-benzanthren (XXXV).

0,73 g 7-Methyl-1,2-benzperinaphthanol-(7) wurden in mit gasförmiger Salzsäure gesättigtem Äthanol in N_2 -Atmosphäre unter Rückfluss gekocht. Danach wurde die Lösung in Wasser gegossen, mit Äther ausgeschüttelt und die Äther-Lösung mit verdünntem Alkali und Wasser neutral gewaschen. Die mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknete Äther-Lösung wurde eingedampft, der Rückstand in Benzin aufgenommen und über Aluminiumoxyd (neutral, Akt.III) chromatographiert (Elutionsmittel: Benzin). Diese Operation wurde im Kühlraum ausgeführt. Einem kleinen Vorlauf (Gelbfärbung mit konz. Schwefelsäure) folgte eine grössere Fraktion (Rotfärbung mit konz. Schwefelsäure), aus der sich 3-Methyl-7-H-benzanthren isolieren liess (Abdampfen i.V. bei tiefer Temperatur). Nach Umlösen aus Benzin: Schmp. 131 - 132°.

Ausbeute: 0,21 g = 31,7 % d.Th.

Analysendaten: 4,621 mg Sbst.: 15,870 mg CO_2 ; 2,500 mg H_2O

$C_{18}H_{14}$ (230,31) Ber.: C 93,87; H 6,13

Gef.: C 93,71; H 6,06

UV-Spektrum des 3-Methyl-7-H-benzanthrens in Äthanol s. Fig.6 S.24 und Tab.I S.29.

UV-Spektrum des 3-Methyl-7-H-benzanthrens in 80%iger Schwefelsäure s. Fig. 8 S. 25 und Tab. II S. 29.

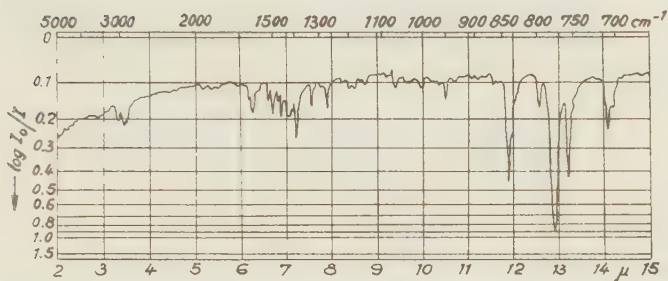


Fig. 27

IR-Spektrum des 3-Methyl-7-H-benzanthrens
(fest in KBr)

21) 4-Methyl-7-H-benzanthren (XLI).

Der analogen Behandlung mit einem Äthanol-Salzsäure-Gemisch unterworfen (vgl. Versuch 20), ergeben 220 mg rohes 7-Methyl-2,3-benzperinaphthanol-(7) das 4-Methyl-7-H-benzanthren vom Schmp. 115° (Umlösen aus Benzin).

Ausbeute: 99 mg = 49 % d.Th.

Analysendaten: 4,768 mg Subst.: 16,410 mg CO₂; 2,600 mg H₂O

C₁₈H₁₄ (230,31) Ber.: C 93,87; H 6,13

Gef.: C 93,90; H 6,10

UV-Spektrum des 4-Methyl-7-H-benzanthrens im Äthanol s.Tab.I S.29.

UV-Spektrum des 4-Methyl-7-H-benzanthrens in 80%iger Schwefelsäure s. Tab. II S. 29.

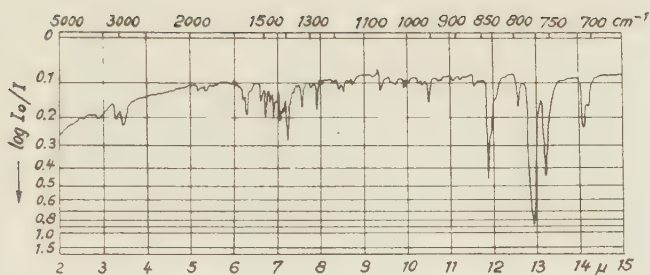


Fig. 28

IR-Spektrum des 4-Methyl-7-H-benzanthrens
(fest in KBr)

22) 6-Methyl-7-H-benzanthren (XLIII).

Der analogen Behandlung mit einem Äthanol-Salzsäure-Gemisch unterworfen (vgl. Versuch 20), ergaben 0,56 g 7-Methyl-4,5-benzperinaphthanol-(7) das 6-Methyl-7-H-benzanthren vom Schmp. 117 - 118° (Umlösen aus Benzin).

Ausbeute: 0,20 g = 38 % d.Th.

Analysendaten: 4,340 mg Subst.: 14,935 mg CO₂; 2,350 mg H₂O

C₁₈H₁₄ (230,31) Ber.: C 93,87; H 6,13

Gef.: C 93,89; H 6,06

UV-Spektrum des 6-Methyl-7-H-benzanthrens in Äthanol s.Tab.I S.29.

UV-Spektrum des 6-Methyl-7-H-benzanthrens in 80%iger Schwefelsäure s.Tab.II S.29.

IR-Spektrum des 6-Methyl-7-H-benzanthrens s.Fig.29 S.64.

23) Versuch zur Darstellung des 1-Methyl-7-H-benzanthrens (XXXVIIb).

Wurden 0,73 g 7-Methyl-5,6-benzperinaphthanol-(7), wie im Versuch 20 beschrieben, einer Behandlung mit einem Äthanol-Salzsäure-Gemisch unterworfen, dann entstand nicht, wie erwartet, 1-Methyl-7-H-benz-

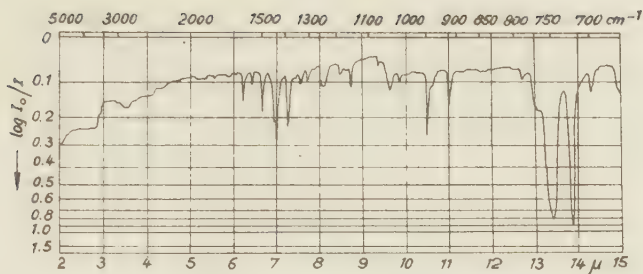


Fig. 29

IR-Spektrum des 6-Methyl-7-H-benzanthrens
(fest in KBr)

anthren, sondern ein nichtkristallisierender Kohlenwasserstoff, der mit dem identisch ist, der aus dem gleichen Ausgangsmaterial bei der Chromatographie an basischem Aluminiumoxyd (Akt.I) erhalten wurde (XXXVIIa ?).

Ausbeute: 0,18 g = 28 % d.Th.

24) $\Delta'^{1'}$ -Methyl-9,10-cyclopentadieno-phenanthren (XLIV).

0,88 g 1'-Oxo-9,10-cyclopenteno-phenanthren wurden mit einer Grignard-Lösung aus 0,25 g Magnesium und 1,5 g Methyljodid in 25 ccm abs. Äther umgesetzt. Dabei wurde die Grignard-Lösung unter ständigem Rühren in schneller Tropfenfolge zur Lösung der Oxoverbindung gegeben. Nach einstündigem Rühren bei Zimmertemperatur wurde die Reaktionslösung mit einem Eis-Salzsäure-Gemisch hydrolysiert. Die ätherische Lösung wurde mit verdünntem Alkali und Wasser neutral gewaschen sowie anschliessend getrocknet. Danach wurde die Lösung eingedampft und in mit gasförmiger Salzsäure gesättigtem Äthanol 30 Minuten gekocht. Die Lösung wurde anschliessend in Wasser gegossen und mit Benzol ausgeschüttelt. Der Rückstand der neutral gewaschenen und getrockneten benzolischen Lösung wurde in Benzin-Lösung über neutralem Aluminium-

oxyd (Akt.II) chromatographiert. Nach einem kleinen Vorlauf folgte eine grössere Fraktion (Rotfärbung mit konz. Schwefelsäure) Δ^1 -1'-Methyl-9,10-cyclopentadieno-phenanthren, dessen Rückstand nach Umlösen aus Benzin Δ^1 -1'-Methyl-9,10-cyclopentadieno-phenanthren vom Schmp. 120° ergab.

Ausbeute: 0,43 g = 52 % d.Th.

Analysendaten: 4,528 mg Subst.: 15,595 mg CO_2 ; 2,440 mg H_2O

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}$ (230,31) Ber.: C 93,87; H 6,13

Gef.: C 93,93; H 6,03

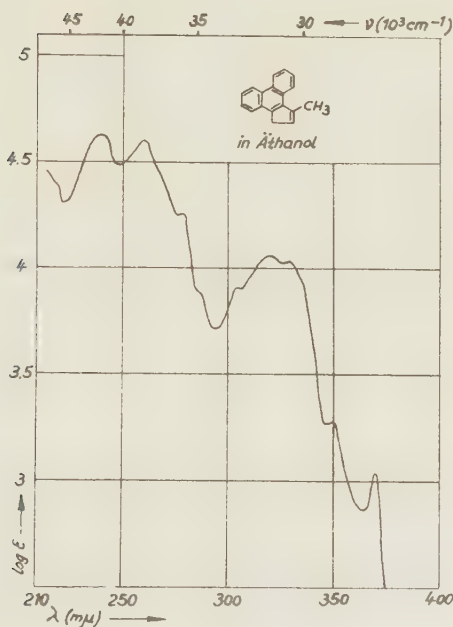


Fig. 30

UV-Spektrum des Δ^1 -1'-Methyl-9,10-cyclopentadieno-phenanthrens (in Äthanol)
 (λ max (log ϵ) 240 (4,63), 260 (4,61)
 270 (4,26), 320 (4,06), 329 (4,03), 350 (3,28)
 und 369 mμ (3,04))

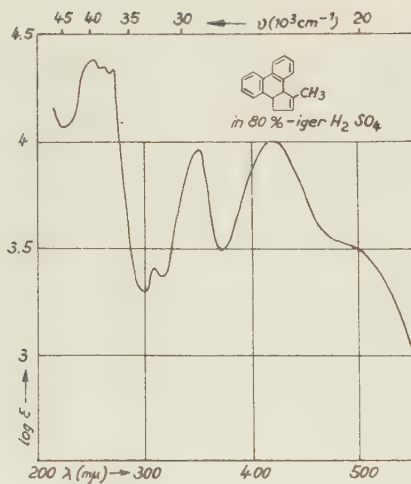


Fig. 31

UV-Spektrum des Δ^1-1' -Methyl-9,10-cyclopentadieno-phenanthrens (in 80%iger Schwefelsäure (λ max ($\log \epsilon$) 257 (4,39), 265 (4,34), 307 (3,42), 350 (3,98) und 420 m μ (4,01)

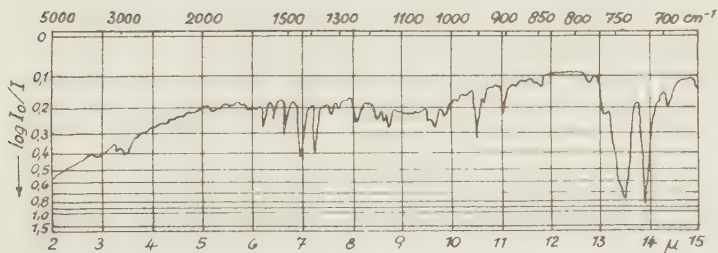


Fig. 32

IR-Spektrum des Δ^1-1' -Methyl-9,10-cyclopentadieno-phenanthrens (fest in KBr)

25) Versuche zur Überführung von 1-H-Benzanthren (XI) und 3-H-Benzanthren (XII) in 7-H-Benzanthren (V).

- a) Durch Auflösen von 1-H-Benzanthren bzw. 3-H-Benzanthren in 80%iger Schwefelsäure.
-

0,06 g 1-H-Benzanthren wurden in 75 ccm 80%iger Schwefelsäure gelöst. Dann wurde sehr langsam unter Rühren und Überleiten von CO_2 bei starker äusserer Kühlung mit einem Eis-Kochsalz-Gemisch mit Eiswasser verdünnt, wobei die Temperatur der Reaktionslösung unter 10° gehalten wurde. Anschliessend wurde mit Benzin ausgeschüttelt, die Benzin-Lösung getrocknet und über neutralem Aluminiumoxyd (Akt.III) bei ständigem Einleiten von N_2 in das Auffanggefäss chromatographiert (die ganze Reaktion wurde im Kühlraum ausgeführt). Aus der Benzin-Lösung wurde 7-H-Benzanthren vom Schmp. $80 - 82^\circ$ isoliert (Identifizierung durch UV- und IR-Spektren).

Ausbeute: 0,06 g = 75 % d.Th.

- b) Durch Kochen einer Lösung von 1-H-Benzanthren in einem Gemisch von konz. Salzsäure (Dichte 1,19) und Äthanol (1 : 19).
-

490 μ 1-H-Benzanthren wurden in einem Messkolben mit einem Äthanol-Salzsäure-Gemisch der oben angegebenen Zusammensetzung auf 20 ccm aufgefüllt und gelöst (bei höherer Konzentration an Salzsäure keine Lösung!). Die Lösung wurde dann unter Rückfluss in N_2 -Atmosphäre gekocht und ihr in gewissen zeitlichen Abständen verschiedene Proben (s.Tab.III S.68) entnommen, von denen jeweils das UV-Absorptionsspektrum im Bereiche von $\lambda = 345 \mu$ bis $\lambda = 385 \mu$ aufgenommen wurde. Es trat keine spezifische Änderung des Spektrums auf. Unter diesen Bedingungen bildete sich also kein 7-H-Benzanthren aus 1-H-Benzanthren.

26) Versuche zur Überführung von 3-Methyl-1-H-benzanthren (XXXV) in 3-Methyl-7-H-benzanthren (XXXIX).

- a) Durch Auflösen von 3-Methyl-1-H-benzanthren in 80%iger Schwefelsäure.
-

0,06 g 3-Methyl-1-H-benzanthren ergaben bei der Behandlung mit

Kochzeit in Stdn.	log I ₀ /I bei λ =					(log I ₀ /I) 345 mμ
	345 mμ ^{a)}	354 mμ ^{b)}	365 mμ ^{c)}	374 mμ ^{b)}	385 mμ	(log I ₀ /I) 374 mμ
0	0.636	0.924	0.152	0.354	0.048	1.79
0.5	0.645	0.938	0.163	0.367	0.060	1.76
1	0.651	0.945	0.174	0.378	0.069	1.72
2	0.656	0.949	0.176	0.385	0.071	1.70
6	0.659	0.951	0.177	0.389	0.072	1.69

a) Maximum des 7H-Benzanthrens, falls dieses entstehen würde.

b) Maximum des 1H-Benzanthrens.

c) Minimum des 1H-Benzanthrens.

Tab. III

Versuch zur Überführung von 1-H-Benzanthren (XI)
in 7-H-Benzanthren (V) durch Kochen mit Äthanol-
konz. Salzsäure (19 : 1): 0,490 mg in 20 ccm

Kochzeit in Stdn.	log I ₀ /I bei λ =					(log I ₀ /I) 350 mμ
	345 mμ	350 mμ ^{a,b)}	365 mμ ^{c)}	375 mμ ^{b)}	385 mμ	(log I ₀ /I) 375 mμ
0	0.856	0.973	0.095	0.234	0.040	3.66
0.5	0.870	0.985	0.104	0.242	0.051	3.59
1	0.881	0.994	0.112	0.250	0.059	3.53
2	0.885	1.000	0.117	0.256	0.064	3.46
6	0.881	1.002	0.117	0.261	0.065	3.38

a) Maximum des 3-Methyl-7H-benzanthrens, falls dieses entstehen würde.

b) Maximum des 3-Methyl-1H-benzanthrens.

c) Minimum des 3-Methyl-1H-benzanthrens.

Tab. IV

Versuch zur Überführung von 3-Methyl-1-H-benzanthren
(XXXV) in 3-Methyl-7-H-benzanthren (XXXIX) durch Kochen
in Äthanol-konz. Salzsäure (19 : 1): 0,474 mg in 20 ccm

75 ccm 80%iger Schwefelsäure, wie beim 1-H-Benzanthren beschrieben (vgl. Versuch 25a), 3-Methyl-7-H-benzanthren vom Schmp. $130 - 132^{\circ}$.
Ausbeute: 0,04 g = 66 % d.Th.

- b) Durch Kochen einer Lösung von 3-Methyl-1-H-benzanthren in einem Gemisch von konz. Salzsäure (Dichte 1,19) und Äthanol (1 : 19).

Bei der Behandlung von 3-Methyl-1-H-benzanthren (474 γ) mit Äthanol-Salzsäure (20 ccm) (Durchführung analog Versuch 25b) fand keine Umwandlung in 3-Methyl-7-H-benzanthren statt (s.Tab. IV S.68).

- 27) Versuch zur Überführung des bei der Wasserabspaltung von 7-Methyl-5,6-benzperinaphthanol-(7) (XXXVI) entstandenen Produktes in 1-Methyl-7-H-benzanthren (XXXVIIb).

Das Wasserabspaltungsprodukt wurde in 80%iger Schwefelsäure gelöst (0,085 g in 75 ccm 80%iger Schwefelsäure). Dann wurde sehr langsam unter Rühren und ständiger starker Aussenkühlung mit einem Eis-Kochsalz-Gemisch die Schwefelsäure mit Eiswasser verdünnt. Hierbei soll die Temperatur 10° möglichst nicht übersteigen. Die Reaktionen wurden in CO_2 -Atmosphäre durchgeführt. Anschliessend wurde mit Benzin ausgeschüttelt, die Benzin-Lösung getrocknet und über Aluminiumoxyd (Akt. III) chromatographiert. Das Auffanggefäss wurde mit Stickstoff umspült; die Reaktion wurde im Kühlraum ausgeführt. Es resultierte ein

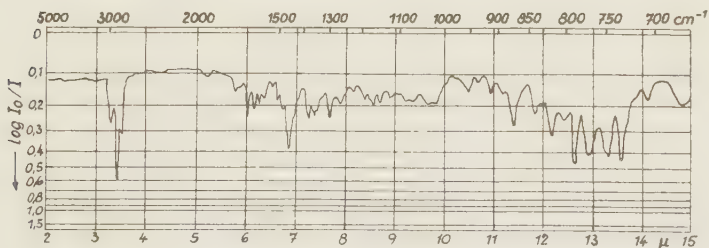


Fig. 33

IR-Spektrum der in Versuch 27 gewonnenen
Substanz unbekannter Konstitution (XXXVIIa ?)
(Substanz rein, kapillare Schicht)

öliges, nichtkristallisierendes Produkt, dessen UV-Spektrum nicht vom 7-H-Benzanthren-Typ ist, sondern vom Anthracen-Typ (XXXVIIa ?).

Ausbeute: 0,63 g = 75 % d.Th.

UV-Spektrum der in diesem Versuch gewonnenen Substanz unbekannter Konstitution (XXXVIIa ?) in Äthanol (s.Fig.11 S.27): λ max (log ϵ) 222 (4,24), 235 (4,33), 257 (5,00), 332 (3,49), 342 (3,68), 367 (3,80) und 390 m μ (3,80).

IR-Spektrum der in diesem Versuch gewonnenen Substanz unbekannter Konstitution s. Fig. 33 S.69.

Lebenslauf

Hans-Jürgen Kessler

Am 18. Februar 1928 wurde ich in Essen als Sohn des Dipl.-Ing. Kurt Kessler und seiner Frau Charlotte geb. Dehnke geboren.

Nach dem Besuch der Grundschule in der Zeit von 1934 bis 1938 wechselte ich zur Deutschen Oberschule in Saarbrücken. Anfang 1944 wurde ich zu den Luftwaffen Helfern und Ende 1944 zur Wehrmacht eingezogen. Im Frühjahr 1945 geriet ich in Gefangenschaft. Nach einem längeren Aufenthalt im Gefangenenlager und im Lazarett legte ich im Herbst 1950 die Reifeprüfung am Kant-Realgymnasium in Karlsruhe ab.

Ab dem Wintersemester 1950/51 studierte ich an der Technischen Hochschule Darmstadt Chemie. Im Wintersemester 1952/53 unterzog ich mich dort der Diplom-Vorprüfung. Ab dem Sommersemester 1953 setzte ich mein Studium an der Universität Tübingen fort. Dort begann ich auch mit dem Studium der Medizin.

Im Sommersemester 1955 bestand ich an der Universität Tübingen die Diplom-Hauptprüfung als Chemiker. Die Diplomarbeit fertigte ich im Max-Planck-Institut für Biochemie unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. Dannenberg an.

Im Wintersemester 1955/56 bestand ich an der Universität Tübingen das Physikum als Mediziner.

Mit meiner Arbeit zur Erlangung der Doktorwürde der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität München beschäftigte ich mich seit Juli 1956 am Max-Planck-Institut für Biochemie in Tübingen bzw. ab Oktober 1956 in München. Ich schloss die Arbeit im Januar 1958 ab.

